BEITRÄGE
ZUR
KENNTNIS DER DOPPELCYANIDE
DES
KUPFERS UND QUECKSILBERS.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 22. JUNI 1904
VON
PETER JOSEF HUBERT, MARIA VON DER FORST
AUS
MÜNSTER I./W.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1904.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Münster auf Veranlassung des Herrn Dr. *Grossmann* unternommen und in der Universität zu Würzburg unter gütiger Beaufsichtigung von Herrn Professor Dr. *Manchot* vollendet.

Ich gestatte mir, diesen meinen sehr verehrten Herren Lehrern für Ihre Bemühungen und Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Peter, Josef Hubert, Maria von der Forst, katholischer Konfession, wurde am 28. Juni 1876 als Sohn des verstorbenen Glasmalereibesitzers Viktor von der Forst und dessen Ehefrau Maria, geb. Henning, zu Münster i./W. geboren. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst auf der Elementarschule zu Münster, später von 1888 ab auf den Gymnasien zu Bochum und Münster, auf welchem letzteren ich bis Obersekunda verblieb. Vom Frühjahr 1897 bis Herbst 1899 studierte ich auf der Technischen Hochschule zu Hannover. Vom 1. Oktober 1899 ab habe ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger genügt. Zur Fortsetzung meines Studiums besuchte ich hierauf von Herbst 1901 bis Herbst 1903 die Universität zu Münster, woselbst ich im Herbst 1902 meine selbständige wissenschaftliche Arbeit auf Veranlassung des Herrn Dr. *Grossmann* begann, die ich während des Winter-Semesters 1903/04 unter gütiger Beaufsichtigung des Herrn Professor Dr. *Manchot* an der hiesigen Universität vollendet habe. Zugleich war ich als Privatassistent tätig. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegs und Praktika der Herren Professoren: *Heydtweiler*, *Koenig*, *Salkowsky*, *Zopf* in Münster, der Herren Professoren *Kraus*, *Manchot*, *Tafel* und *Wien* dahier.

Allen diesen meinen verehrten Herren Lehrern bin ich zu grösstem Danke verpflichtet.

Bei unserer heutigen Anschauung über den Aufbau der chemischen Moleküle hat sich für die Bildung der Salze die Definition entwickelt: Salze sind Verbindungen, welche aus Säuren durch Ersatz der vertretbaren Wasserstoffatome durch Metallatome entstehen. Die Salze können sich nun am weiteren Aufbau komplizierter Verbindungen beteiligen, wodurch die sogenannten Doppelverbindungen zustande kommen. Letztere bilden sich also durch die Vereinigung von mindestens zwei Salzen. Ein Beispiel hierfür ist die Entstehung des Kalialauns $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24\ H_2O$ durch die Vereinigung der beiden Salze K_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$.

Solche Verbindungen, wie Alaune, hat man schon seit langer Zeit nicht als eigentliche chemische Verbindungen nach der Valenztheorie aufgefasst, sondern kurzweg als Doppelsalze bezeichnet. In der Tat versagt die von *Frankland* begründete Valenzlehre gänzlich, nach welcher die Anzahl der Atome anderer Elemente, welche mit einem Elemente verbunden sein können, auf ganz bestimmte Zahlenwerte festgesetzt ist, wenn, wie im Falle des Alauns,

die vorhandenen Atome (Kalium und Aluminium) als abgesättigt betrachtet werden müssen. Mangels einer wirklichen Erklärung für die Existenz solcher Doppelverbindungen, deren Beständigkeit alle Arten von Abstufungen zeigt, hat man sich lange Zeit damit begnügt, dieselben als „Molekülverbindungen“ zu bezeichnen. Dabei hatte man wohl in etwas unklarer Weise die Vorstellung, dass dieselben einfache Additionsprodukte seien, deren Zustandekommen nicht direkt von der Affinität eines einzelnen Atoms abhängig sei.

Solche Additionsprodukte nun zeigen, wie schon bemerkt, sehr verschiedenen Grad der Beständigkeit. In der Hauptsache kann man bei ihnen unterscheiden zwischen eigentlichen Doppelsalzen und komplexen Salzen.

Von einem Doppelsalz spricht man in dem Fall, wenn dieses Additionsprodukt zweier oder mehrerer Salze ein einheitlich krystallisierter Körper ist, aber seine wässrige Lösung in ihrem chemischen Verhalten keine oder zum mindesten keine prinzipiellen Unterschiede von den getrennt hergestellten Lösungen der Komponenten zeigt. Als Kennzeichen dieses Falles kann z. B. dienen, dass die Abscheidung eines Komponenten durch Fällungsmittel in der Lösung eines solchen Doppelsalzes fast ebenso erfolgt, als ob die anderen Salze gar nicht vorhanden wären.

In anderen Fällen dagegen zeigt sich, dass die übrigen Salze auf das Eintreten einer solchen Fällung insbesondere auf die Vollständigkeit der Fällung einen erheblichen Einfluss haben können. Und

so giebt es eine Reihe von Übergängen bis zu dem Fall endlich, wo eine Reaktion, welche eine Komponente für sich allein als Bestandteil eines einfachen Salzes glatt giebt, vollständig versagt.

Ein bekanntes typisches Beispiel für die Klasse von Salzen ist das Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6$, in welchem das Eisen durch diejenigen Fällungsmitteln, welche es in seinen gewöhnlichen Salzen zur Abscheidung bringen, nicht gefällt wird.

Man nimmt an, dass in solchem Falle das betreffende Atom, hier das Eisenatom, mit anderen Atomen zu einem beständigen Komplex vereinigt ist und bezeichnet solche Verbindungen als komplexe Verbindungen. Man hat also zwischen gewöhnlichen Doppelsalzen, welche in wässriger Lösung in die Komponenten gespalten sind, und komplexen Verbindungen, in welchen das nicht der Fall ist, zu unterscheiden.

Das eben erwähnte eigentümliche Verhalten dieser komplexen Verbindungen in wässrigen Lösungen lässt sich nach dem gewöhnlichen Valenzschema nicht erklären. Dagegen kann man es auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringen. Nach dieser Theorie sind die meisten der in wässrigen Lösungen anorganischer Salze vor sich gehenden Reaktionen als Vorgänge zwischen *Jonen* aufzufassen. So sind zum Beispiel in der verdünnten Lösung des Kalialauns Kalium-Jonen, Aluminium-Jonen und SO_4-Jonen vorhanden $\begin{matrix} K \vdots SO_4 \\ Al \vdots SO_4 \end{matrix}$. Diese einzelnen Jonen lassen sich durch die entsprechenden

Reaktionen qualitativ und quantitativ bestimmen. Im gelben Blutlaugensalz dagegen hat man weder Eisen- noch Cyan-Jonen, sondern einerseits Kaliumkationen und andererseits ein zusammengesetztes Anion $Fe(CN)_6'''$. Es ist also ein komplexes Salz vom Typus $K_4 \vdots Fe(CN)_6$.

An Hand der Jonentheorie lassen sich also diese Verhältnisse sehr gut darstellen, sie giebt aber über den Aufbau des komplexen Jons $Fe(CN)_6$ keinen Aufschluss. Vielmehr sind über die Art, wie sich die Atome zu solchen komplexen Jonen zusammensetzen, besondere Vorstellungen nötig. Von dieser Notwendigkeit ist man schon vor langer Zeit überzeugt gewesen. So nahmen *Gay-Lussac*[1]) und *Liebig* an, dass im Kaliumferrocyanid durch Verbindung des Eisens mit sämtlichem Cyan eine den Haloidsalzen analoge Verbindung vorliege. *Berzelius* fasste die Doppelcyanverbindungen als „gepaarte" Verbindungen z. B. 4 KCN $Fe(CN)_2$ auf. Diese Paarungsformeln versuchte dann *Blomstrand*[2]) in Strukturformeln aufzulösen, wobei er namentlich die Metallammoniakverbindungen heranzog. Zu diesem Zweck konstruierte er Stickstoffketten, welche Analoga der Kohlenstoffketten sein sollten. Z. B. gab er dem $Pt(NH_3)_4Cl_2$ die Strukturformel:

$$Pt\begin{array}{l} \diagup NH_3-NH_3-Cl \\ \diagdown NH_3-NH_3-Cl. \end{array}$$

Von der gleichen Grundanschauung ausgehend stellte *Jörgensen*[3]) unter Beibringung eines durch

[1]) Siehe Werner, Zeitschr. f. anorg. Ch. 3. 282.

[2]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit 313.

[3]) Jörgensen, Journ. prakt. Chem. 33. 489.

vortreffliche Experimentaluntersuchungen gewonnenen und sehr umfangreichen Tatsachenmaterials ein System dieser Verbindungen auf, das allen gegenseitigen Beziehungen und Umsetsungen dieser komplizierten Körper, insbesondere auch der Metallammoniaksalze, Rechnung tragen sollte. Er erklärte auch die an einigen Metallammoniaksalzen beobachteten Isomerieerscheinungen durch einen verschiedenartigen Aufbau der Stickstoffketten, ähnlich wie dies in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen geschieht. Z. B. erklärte er das Vorkommen zweier Verbindungen von der Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2Cl_2$ durch die Strukturformeln:

$$Pt\begin{array}{l} \diagup NH_3-Cl \\ \diagdown NH_3-Cl \end{array} \qquad Pt\begin{array}{l} \diagup NH_3-NH_3-Cl \\ \diagdown Cl \end{array}$$

und bezeichnet die erstere dementsprechend als Platosaminchlorid, die zweite als Platosemidiaminchlorid.

Im Jahre 1893 führte jedoch *Werner*[1]) aus, dass diese *Blomstrand-Jörgensen*'sche Formulierung der Metallammoniakverbindungen, die auf die herrschende Valenztheorie gegründet ist, bei konsequenter Durchführung auf Widersprüche stosse, und er versuchte deshalb die zahlreichen experimentellen Befunde der früheren Forscher, insbesondere *Jörgensen*'s, durch eine neue Theorie zusammenzufassen. Er teilte die Metallammoniaksalze in zwei Hauptklassen ein. Zu der ersten gehören die, welche auf ein Metallatom 6 Ammoniake, zur zweiten die, welche auf ein Metallatom 4 NH_3 enthalten. Aus diesen Verbindungen

---

[1]) Werner, Zeitschrift f. anorg. Chemie 3. 270.

leiten sich nun durch Ersatz von Ammoniakmolekülen durch andere sich dem Ammoniak gleich verhaltende Moleküle Verbindungen ab, welche neben dem Ammoniak andere Atomgruppen enthalten. Solche Moleküle sind vor allem Wasser, Sulfide, Alkohol u. s. w.. „Die Gesamtzahl solcher mit dem Metallsalz verbundener Moleküle bleibt aber immer sechs.“

Als Vertreter der beiden Hauptklassen können die Verbindungen dienen:

$Co(NH_3)_6Cl_3$	$Cu(NH_3)_4(NO_2)_2$
Luteokobaltchlorid	Kupferammoniaknitrat.

Die beiden Hauptklassen zerfallen nun je nach der Wertigkeit des Metallatoms in verschiedene Unterabteilungen.

$Pt(NH_3)_6Cl_4$	$Co(NH_3)_6Cl_3$	$Ni(NH_3)_6Cl_2$
Pt vierwertig	Co dreiwertig	Ni zweiwertig.

Ausserdem entstehen aus den soeben besprochenen Verbindungen durch Verlust von NH_3 ammoniakärmere Salze. Hierbei tritt aber gleichzeitig Funktionswechsel eines Säurerestes ein. Bei dem Übergange z. B. von Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ in Purpureochlorid $Co(NH_3)_5Cl_3$ verliert eins der Chloratome die Fähigkeit, in wässriger Lösung als Jon zu fungieren. Im ersten Salz verhalten sich noch alle drei Chloratome wie Jonen, sie werden in der Kälte durch Silbernitrat sofort als Chlorsilber ausgefällt. In dem Purpureochlorid ist dies nicht mehr der Fall. Zwei Chloratome treten noch mit Silbernitrat in Reaktion, während sich das dritte analog dem Chlor im Chloräthan, also nicht mehr als Jon, verhält. Man muss also annehmen,

dass in der Lösung der Luteosalze das dreiwertige Jon $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ neben drei Anionen, in den Purpureosalzen das zweiwertige Jon $\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\ X\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$ neben zwei Anionen vorkommt. Setzt man nun die Substitution von NH_3 durch negative Gruppen oder Elemente weiter fort, so durchläuft der ursprüngliche Körper folgende Stadien:

Luteosalz $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}X_3$

Xanthosalz $\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\ NO_2\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}X_2$

Croceosalz $\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_4\\ (NO_2)_2\end{matrix}\right]^{\cdot}X$

Hexaminkobaltnitrit $\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_3\\ (NO_2)_3\end{matrix}\right]^{0}$

Tetraminkobaltkaliumnitrit $\left[\begin{matrix}Co(NH_3)_2\\ (NO_2)_4\end{matrix}\right]^{'}K$

Kobaltkaliumnitrit $[Co(NO_2)_6]^{'''}K_3$.

Wie man sieht, wird durch die Substitution der Ammoniakmoleküle durch die negativen Atomgruppen der ursprünglich dreiwertige positive Komplex zuerst zweiwertig, dann einwertig, schliesslich elektrisch neutral, um dann sogar in ein negatives Jon überzugehen. Einen grossen Wert legt *Werner* auf die Tatsache, dass in der Lösung des Hexaminkobaltnitrits keine Jonen vorhanden sind, was er durch Leitfähigkeitsmessungen einwurfsfrei erwiesen hat.

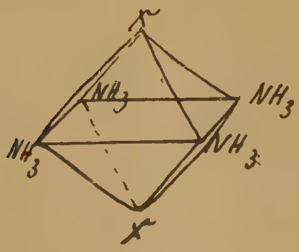
Werner schliesst nämlich daraus: „Da in den Verbindungen $\begin{matrix}M(NH_3)_3\\ X_3\end{matrix}$ alle drei negative Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so müssen notwendigerweise auch die 3 NH_3 Moleküle direkt mit ihm verbunden sein, und da wir durch Sub-

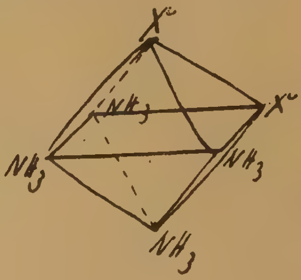
stitution dieser drei Ammoniake durch negative Reste zu den gut charakterisierten Säureradikalen MX_6 gelangen, so müssen auch in diesen sämtliche sechs Säurereste direkt mit dem Metallatom in Bindung stehen".

Ganz entsprechend verhält sich die zweite Klasse mit dem Radikal $M(NH_3)_4$.

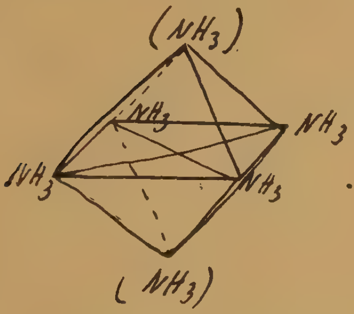
Die Anzahl der Atomgruppen, mit welcher sich ein Elementaratom zu einem zusammengesetzten Radikal verbindet, nennt *Werner* die Koordinationszahl. Nach seiner Theorie befinden sich nun die sechs mit dem Metallatom direkt verbundenen Elemente oder Gruppen in einer ersten um dasselbe beschriebenen Sphäre. Die anderen Reste befinden sich ausserhalb davon in einer zweiten Sphäre. Die dem Centralatom zunächst liegenden Atome denkt sich *Werner* so angeordnet, als ob sie sich in den Ecken eines Oktaeders befinden, dessen Mittelpunkt das Metallatom bildet.

Diese Annahme der Oktaederformel erklärt besser, als die *Blomstrand-Jörgensen*'sche Theorie die Beobachtung, dass zwei isomere Molekülkomplexe vom Typus $\left[\begin{matrix} M(NH_3)_5 \\ X \end{matrix}\right]$ existieren können. Dies lässt sich folgendermassen veranschaulichen:





Bei der Klasse, welcher der Komplex $M(NH_3)_4$ zu Grunde liegt, spricht *Werner* von einer planen Lagerung. Er denkt sich die Radikale $M(NH_3)_4$ als unvollständige Radikale $M(NH_3)_6$, indem erstere aus letzteren durch Verlust zweier Ammoniakmoleküle entstehen:



Hierbei tritt kein Funktionswechsel der Säurereste ein. Die plane Lage ist also:

$$X\left(\begin{matrix} NH_3 \diagdown & & \diagup NH_3 \\ & M & \\ NH_3 \diagup & & \diagdown NH_3 \end{matrix}\right)X$$

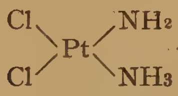
Tritt noch eine NH_3 Gruppe aus, so entsteht:

$$X\left(\begin{matrix} NH_3 \diagdown & & \diagup NH_3 \\ & M & \\ NH_3 \diagup & & \diagdown X \end{matrix}\right)$$

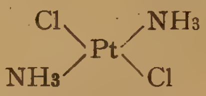
Bei Austritt einer weiteren NH_3 Gruppe resultiert:

$$\begin{matrix} & NH_3 & \\ & | & \\ X - & M & - X \\ & | & \\ & NH_3 & \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & NH_3 & \\ & | & \\ NH_3 - & M & - X \\ & | & \\ & X & \end{matrix}$$

Also auch bei den Verbindungen letzterer Art treten wieder zwei geometrisch isomere Formen auf, was sich auch experimentell bestätigt hat. Als Beispiele seien die beiden Platinsalze angeführt:



Platosemidiaminchlorid.



Platosaminchlorid.

Werner hat zuerst seine Theorie hauptsächlich für die Metallamoniaksalze aufgestellt, hat sie aber später für alle Molekülverbindungen erweitert, ohne bei den anderen Verbindungen so speziell auf die Einzelheiten eingegangen zu sein. Insbesondere sind die Cyandoppelverbindungen noch wenig unter dem Gesichtspunkt seiner Theorie betrachtet worden, obgleich gerade durch einzelne Salze vom Typus des Kaliumferro- oder Ferricyanids auf die ausserordentlich komplexbildende Kraft des Cyanradikals hingewiesen wird.

Man kann zunächst ganz allgemein sagen, dass die Komplexe in den bisher bekannten Doppelcyaniden überhaupt ziemlich beständig sind. Die Beständigkeit wechselt allerdings mit der Natur des metallischen Bestandteils.

So lassen sich z. B. die betreffenden Metallcyanwasserstoffsäuren bei den Ferro- und Ferri-, ferner bei den Kobaltcyaniden durch Säuren leicht in Freiheit setzen, während die Doppelcyanide von Kupfer, Silber, Zink, Cadmium und Nickel viel unbeständiger sind und schon durch verdünnte Säuren in freie Cyanwasserstoffsäure und Metallcyanid gespalten werden.

Diese verschiedene Beständigkeit der Doppelcyanide ist auch in analytischer Hinsicht von Interesse. So beruht z. B. eine Trennung des Kupfers vom Cadmium auf der grösseren Stabilität der Kupferalkalicyanüre, welche sich darin zu erkennen giebt, dass Kupferlösungen nach genügendem Zusatz von Cyankalium durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Man könnte vermuten, dass die analytische Bedeutung der Doppelcyanide des Kupfers bereits in früher Zeit zu einem eingehenden Studium dieser Verbindungen Anlass gegeben hätte. Als ich jedoch die in der Litteratur vorliegenden älteren Angaben über die einzelnen Kupferdoppelcyanide verglich, fand ich, dass ein erschöpfendes Studium des Gegenstandes nicht durchgeführt war.

Letzteres gilt auch für die Doppelcyanide des Quecksilbers. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, die Doppelcyanide dieser beiden Metalle mit Alkalien, alkalischen Erden und Magnesium eingehend zu untersuchen.

Nachdem ich meine Versuche über Kupferdoppelcyanide abgeschlossen hatte, ist eine Publikation von *Treadwell*[1]) und von *Girsewald* „Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung" erschienen, so dass ein Teil meiner Resultate als Bestätigung der *Treadwell*- von *Girsenwald*'schen Befunde angesehen werden kann.

Die beiden Autoren untersuchten die Salze $KCu(CN)_2$; $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O, K_3Cu(CN)_4$ und kamen auf Grund ihres Verhaltens gegen Schwefelwasser-

[1]) Zeitschrift für anorg. Chem. 38. 92.

stoff zu dem Schlusse, dass die Nichtfällbarkeit des Kupfers auf der Bildung von cyanreicheren Jonen als [Cu_2CN_4], also auf der Bildung von [$Cu_2(CN)_8$] beruhe. Zu ganz ähnlichen Resultaten bin ich auch gekommen, nur fasse ich das Salz $K_3Cu(CN)_4$ auf Grund physikalisch chemischer Messungen einfach molekular und nicht wie *Treadwell* bimolekular auf.

Da die älteren experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand sehr spärlich sind und nicht von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus vorgenommen wurden, so habe ich zunächst die früheren Angaben gründlich revidiert und sodann neue Versuche angestellt. Im folgenden möge eine Übersicht über die bisher bekannten und die von mir neu dargestellten Verbindungen gegeben werden.

A. Kupfer.

$KCu(CN)_2$	*Rammelsberg*
$K_3Cu(CN)_4$	„
$KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$	*Schiff* u. *Becchi*
$NaCu(CN)_2 \cdot 2\ H_2O$	*Grossmann*
$Na_2Cu(CN)_3 \cdot 3\ H_2O$	„
$Na_3Cu(CN)_4 \cdot 3\ H_2O$	Verfasser
$NaCu_2(CN)_3 \cdot 2\ H_2O$	„
$NH_4Cu(CN)_2$	„ *(Dufau)?*
$NH_4Cu_2(CN)_3 . H_2O$	*von Girsewald*
$RbCu(CN)_2$	Verfasser
$Rb_2Cu_3(CN)_5$	„
$CsCu(CN)_2$	„
$Cs_2Cu(CN)_3$	„
$Cs_2Cu_3(CN)_5$	„
$LiCu_2(CN)_3$	„
$BaCu_2(CN)_4 . 4\ H_2O$	„

$BaCu(CN)_3 . 3 H_2O$	„
$SrCu_2(CN)_4 . 8 H_2O$	„
$CaCu_3(CN)_5 . 8 H_2O$	„
$CaCu(CN)_3 . 4 H_2O$	„
$Mg Cu_2(CN)_4 . 11 H_2O$	„

B. Quecksilber.

$K_2Hg(CN)_4$	*Rammelsberg, Gmelin*
$Na_2Hg_2(CN)_6 . 3 H_2O$	*Grossmann*
$BaHg(CN)_4 . 3 H_2O$	Verfasser
$SrHg(CN)_4 . 5 H_2O$	„
$CaHg_3(CN)_{10} . 6 H_2O$	„
$CaHg_2(CN)_6 . 8 H_2O$	„
$Mg_2Hg_3(CN)_{10} . 5 H_2O$.	„

Diese durchweg gut krystallisierten Verbindungen, deren Darstellung im experimentellen Teil ausführlich besprochen wird, sind sämtlich farblos.

An trockener Luft sind die Kupfersalze mit Ausnahme von $Na_2Cu(CN)_3 . 3 H_2O$ und $Na_3Cu(CN)_4 . 3 H_2O$ sehr beständig. Die Quecksilbersalze dagegen sind an der Luft ziemlich unbeständig und zerfliessen schnell.

Merkwürdig ist das Verhalten der Kupferdoppelcyanide gegen Wasser. Die nach dem Typus $RCu(CN)_2$ und $RCu_2(CN)_3$(R = Metall) zusammengesetzten Salze werden sofort durch Wasser zersetzt. Hierbei zerfallen sie in Kupfercyanür, welches ausgeschieden wird, und in das entsprechende Metallcyanid. Die übrigen Verbindungen dagegen, welche den Typen $R_2Cu(CN)_3$ und $R_3Cu(CN)_4$ entsprechen, sind gegen Wasser beständig und lösen sich leicht in demselben. Und zwar sind die Salze um so

löslicher, je reicher an Alkalimetall sie sind. Die durch Wasser leicht zersetzbaren Verbindungen sind bei den Doppelcyaniden sowohl der Alkalien als auch der alkalischen Erden und des Magnesiums vertreten. Die gegen Wasser beständigen Salze finden wir ausschliesslich bei den Alkalidoppelcyaniden vor.

Mit der verschiedenen Beständigkeit der Doppelcyanide gegen Wasser steht das Verhalten der Salze gegen Fällungsmittel, insbesondere gegen Schwefelwasserstoff, im Zusammenhang. Während $KCu(CN)_2$ und $NaCu(CN)_2.2\,H_2O$ sogar im festen Zustande durch Schwefelwasserstoff sogleich geschwärzt werden, tritt in der wässrigen Lösung von $Na_2Cu(CN)_3.3\,H_2O$ nur eine unvollständige Fällung von Kupfersulfid und schliesslich beim Salz $K_3Cu(CN)_4$ oder $Na_3Cu(CN)_4.3\,H_2O$ überhaupt keine Fällung mehr auf, so verdünnt auch die Lösung sein mag. Die Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff tritt also um so unvollständiger ein, je mehr Alkalicyanid in dem betreffenden Salze enthalten ist.

Aus all diesen Tatsachen muss man also schliessen, dass bei den Salzen vom Typus $R_3Cu(CN)_4$ das Kupferatom Bestandteil eines komplexen Jons ist, während bei den Salzen vom Typus $RCu(CN)_2$ einfache Doppelsalze vorliegen. Den Übergang bildet das Salz $Na_2Cu(CN)_3.3\,H_2O$, in welchem das Kupfer nur teilweise ausgefällt werden kann, also zum Teil als Einzelion, zum Teil als Bestandteil eines Komplexjons gelöst ist.

Im Gegensatz zu den Kupferverbindungen sind sämtliche Quecksilberdoppelcyanide in Wasser leicht löslich, und zwar sind das Kaliumsalz $K_2Hg(CN)_4$

und das Natriumsalz $Na_2Hg_2(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ gegen Wasser vollständig beständig, während die anderen Salze sowohl im festen Zustande als auch in Lösung mehr oder weniger stark nach Blausäure riechen.

Es war schon früher bekannt, dass in der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes $K_2Hg(CN)_4$ weder durch Natronlauge noch durch Ammoniak das Quecksilber ausgefällt wird, wohl aber und zwar quantitativ durch Schwefelwasserstoff. Dieses Verhalten zeigt nach meinen Versuchen auch das Natriumsalz und muss wohl folgendermassen erklärt werden. In der Lösung besteht folgendes Gleichgewicht: Einmal steht das undissociierte Salz im Gleichgewicht mit seinen Jonen Na und $Hg_2(CN)_6''$, anderseits ist auch das komplexe Jon, wenn auch in sehr geringem Masse, in die Jonen Hg und CN' gespalten. Wegen dieser geringen Concentration der Quecksilberjonen wird deshalb nur dann eine Verbindung des Quecksilberions als Niederschlag ausfallen können, wenn ihre Löslichkeit eine sehr geringe ist. Dies ist bekanntermassen beim Quecksilbersulfid, der schwerstlöslichen Quecksilberverbindung der Fall, während die Löslichkeit des Quecksilberoxyds doch noch so gross ist, dass die geringe Quecksilberjonenconcentration nicht zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes ausreicht.

Es war nun von grossem Interesse, an den Kupfer- und Quecksilberdoppelcyaniden physikalisch-chemische Messungen vorzunehmen, um daraus Schlüsse über ihre Konstitution ziehen zu können. Zu diesem Zwecke wurden mit den in Wasser leicht löslichen Verbindungen kryoskopische Untersuch-

ungen und Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt. Für Kupfer wurden die Versuche mit $K_3Cu(CN)_4$, $Na_3Cu(CN)_4 . 3\ H_2O$ und $Na_2Cu(CN)_3 . 3\ H_2O$, für Quecksilber mit $Na_2Hg_2(CN)_6 . 3\ H_2O$ angestellt.

Durch die umfangreichen Untersuchungen von *Kohlrausch, Ostwald, Walden* u. a. über die Leitfähigkeit der Alkalisalze ein- und mehrbasischer Säuren wurden interessante Gesetzmässigkeiten beobachtet, welche den Grad der Bafizität leicht erkennen lassen. Es ergab sich, dass die Äquivalentleitfähigkeit der Natriumsalze einbasischer Säuren bei der Verdünnung v=32 um ca. 10 Einheiten niedriger ist, als die der Verdünnung v = 1024. Bei zwei- und dreibasischen Säuren beträgt die Differenz ungefähr 29 resp. 30 Einheiten. Die Kaliumsalze zeigen analoges Verhalten, und zwar beträgt der jedesmalige Leitfähigkeitsunterschied pro Valenz 12 Einheiten. Diese Tatsachen kamen denn auch einer genauen Kenntnis zahlreicher komplexer Verbindungen sehr zu satten.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die von mir dargestellten Verbindungen war, was zunächst das Salz $K_3Cu(CN)_4$ anbetrifft, zu erwarten, dass die Differenz aus der äquivalenten Leitfähigkeit bei 32 und 1024 facher Verdünnung etwas über 30 betragen werde, also dem Salze eine dreibasische Säure $H_3Cu(CN)_4$ zu Grunde liegen würde. Die Untersuchung ergab ein anderes Verhalten des Salzes Es betrug nämlich die Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ (Λ = äquivalente Leitfähigkeit) nur 21,4. Der Grund für diese Erscheinung liegt jedenfalls in der hydrolytischen Spaltung, welche das Salz in verdünnter

Lösung erleidet. Die alkalische Reaktion der Lösung weist schon auf Hydrolyse hin, was durch die Leitfähigkeitsbestimmung bestätigt wird. Wahrscheinlich zerfällt das Salz in verdünnter Lösung folgendermassen:

$$K_3Cu(CN)_4 \rightleftarrows K_2Cu(CN)_3 + KCN$$
$$K_2Cu(CN)_3 \rightleftarrows K\,Cu(CN)_2 + KCN$$
$$K\,Cu(CN)_2 \rightleftarrows CuCN + KCN.$$

Vor kurzem hat *Treadwell*[1]) dieses Salz ebenfalls näher untersucht und mit Hülfe der Gefrierpunktserniedrigung dasselbe Verhalten in der Lösung nachgewiesen. In Übereinstimmung damit steht auch das Ergebnis der von mir angestellten kryoskopischen Untersuchung. Je verdünnter die Lösung war, desto niedriger war das Molekulargewicht, desto grösser also die Anzahl der Moleküle. Bei den Salzen $Na_2Cu(CN)_3 3\ H_2O$ und $Na_3Cu(CN)_4 . 3\ H_2O$ konnte dasselbe Resultat festgestellt werden.

Dagegen gestaltete sich die Untersuchung des Natriumquecksilbercyanids günstiger. Sie zeigte ein ganz ähnliches Verhalten wie die Kaliumverbindung, welche *Walden*[2]) näher untersucht hat und als das Kaliumsalz der zweibasischen Säure $H_2Hg(CN)_4$ bezeichnet. Die äquivalente Leitfähigkeit des Salzes $Na_3Hg_2(CN)_6 . 3H_2O$ bei $v = 32$ betrug 87,55, bei $v\ 1024 = 107,\ 3,$ was eine Differenz von 19,75 Einheiten ergibt. Demnach ist diese Verbindung als das Natriumsalz der zweibasischen Quecksilbercyanwasserstoffsäure $H_2Hg_2(CN)_6$ aufzufassen. Die

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 38. 99.
[2]) Walden, Zeitschrift für anorg. Chemie. 23. 375.

Molekulargewichtsbestimmung entspricht auch der Zusammensetzung $Na_2Hg_2(CN)_6$.

Diese Untersuchungen bestätigen also die Auffassung, dass in den Doppelcyaniden des Quecksilbers und des Kupfers, in welchen mehr Alkalicyanid gebunden ist als dem einfachen Typus $RCu(CN)_2$ entspricht, Salze von ausgeprägt komplexem Charakter vorliegen, während die Salze, welche sich von dem Typus $RCu(CN)_2$ (siehe Seite 2) ableiten, gewöhnliche Doppelsalze, welche also die den komplexen Salzen eigenen Besonderheiten nicht besitzen, sind.

In der Zusammensetzung entsprechen die Doppelcyanide des Kupfers den Typen der Halogenosalze[1]) desselben Metalls. Auch im chemischen Verhalten, so in der Spaltung der Salze $KCu(CN)_2$, $NaCu(CN)_2 \cdot 2H_2O$ und der anderen nach diesem Schema zusammengesetzten Verbindungen durch Wasser in die Komponenten, zeigen die Cyanoverbindungen mit den Chloro-, Bromo- und Jodoverbindungen eine grosse Ähnlichkeit. *Werner* hat nun gezeigt, dass die Halogenoverbindungen sich mit wenigen Ausnahmen in seine oben besprochene Theorie gut einreihen lassen. In diesen Verbindungen ist der Maximaltypus mit dem Radikal MR_4 (M = Metallatom, R = Halogen) vorherrschend.

Die Cyanoverbindungen verhalten sich ganz analog. Im Salz $KCu(CN)_2$, $NH_4Cu(CN)_2$, $RbCu(CN)_2$, $CsCu(CN)_2$ ist der Maximaltypus noch nicht erreicht. Die übrigen Verbindungen lassen sich jedoch mit

---

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 19, 159.
Pfeiffer, „ „ „ „ „ 31, 191.

wenigen Ausnahmen ebenso wie die Halogenoverbindungen in das *Werner*'sche System einfügen wie folgende Beispiele zeigen:

$$K_3[Cu(CN)_4];\ Na\left[Cu\begin{matrix}(CN)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right];$$

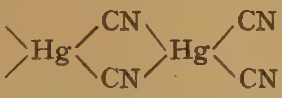
$$Na_2\left[Cu\begin{matrix}(CN)_3\\H_2O\end{matrix}\right]2H_2O;\ Na_3[Cu(CN)_4]+3H_2O;$$

$$Ba\left[Cu\begin{matrix}(CN)_3\\H_2O\end{matrix}\right]+2H_2O;\ Ca\left[Cu\begin{matrix}(CN)_3\\H_2O\end{matrix}\right]+3H_2O.$$

Ferner die Quecksilberdoppelcyanide:

$$K_2[Hg(CN)_4];\ Ba[Hg(CN)_4]+3H_2O;$$
$$Sr[Hg(CN)_4]+5H_2O.$$

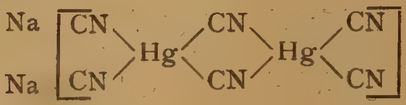
In allen eben besprochenen Fällen enthalten die Verbindungen ein CuCN resp. $Hg(CN)_2$; ausserdem habe ich auch Verbindungen erhalten, welche zwei und drei derartige Atomgruppen aufweisen, CuCN und $Hg(CN)_2$ zeigen also, wie auch schon bei den Halogenosalzen [1]) bcobachtet worden ist, die Fähigkeit, im „polymolekularen" Zustande Verbindungen einzugehen. Besonders ist das Quecksilber durch diese Eigenschaft charakterisiert. Von der Entstehung dieser Salze kann man sich nach *Werner* etwa folgendes Bild machen:



Während nur ein Quecksilberatom die sogenannten Koordinationsstellen besetzt hat, sind in

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 45.

dem endständigen Quecksilber noch zwei Koordinationsstellen frei, welche durch Umlagerung z. B. von 2 Molekühlen Na CN besetzt werden:



Auch die von mir dargestellten Verbindungen dieser Art lassen sich auf diese Weise in das *Werner*'sche System einfügen.

Es ist jedoch nicht zu verkennen, dass andererseits der konsequenten Systematisierung der komplexen Verbindungen im *Werner*'schen Sinne auch Schwierigkeiten entgegentreten. Denn es existieren neben den Verbindungen, welche sich leicht den *Werner*'schen Typen einordnen lassen, auch solche, bei denen das nicht ohne weiteres möglich ist. Einmal kennt man Verbindungen, bei welchen die Anzahl der mit dem Metallatom M verbundenen Radikale R kleiner ist, als die Typen MR_4 bezw. MR_6 verlangen. In diesem Fall behilft sich *Werner* mit der Auslegung, dass „der Maximaltypus nicht immer erreicht werde“. Andererseits dagegen wird der Maximaltypus durch die Gegenwart von H_2O-Molekülen überschritten. *Werner* erklärt dieses damit, dass ein Teil der vorhandenen Wassermoleküle nicht so fest an das Metall M gebunden ist, wie die übrigen Radikale sondern sich mehr in der Anziehungssphäre der Alkalimetalle befindet. Als hierher gehörig wären auch einige der von

mir dargestellten Verbindungen zu bezeichnen (siehe Seite 19), so z. B. $Na_3[Cu(CN)_4]+3H_2O$, $Mg[Cu_2(CN)_4]+11H_2O$.

Die Frage ist wohl nicht unberechtigt, ob die Aufnahme oder Ausschliesung der Wassermoleküle in die Koordinationszahl frei von Willkür ist. Dieser Punkt bedarf aber jedenfalls noch einer näheren Aufklärung.

Experimenteller Teil.

I.

Doppelcyanide des einwertigen Kupfers.

Die bisherigen Beobachtungen über die Doppelcyanide des einwertigen Kupfers sind wenig zahlreich. Verhältnismässig am besten sind die Kaliumverbindungen studiert worden. Verbindungen des Kupfercyanids mit Kaliumcyanid hat *C. Rammelsberg*[1]) dargestellt und zwei verschiedene Salze KCNCuCN und 3KCNCuCN erhalten. Er gewann dieselben aus einer Cyankaliumlösung, welche mit Kupfercyanür gesättigt war. Eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $KCu_2(CN)_3.H_2O$ stellte *Grossmann*[2]) durch Absättigen einer Lösung von Cyankalium mit Kupferrhodanür her. $3KCN + 2CuCNS + H_2O = KCu_2(CN)_3.H_2O + 2KCNS$. Letztere Verbindung hatten bereits *Schiff* und *Becchi*[3]) zufällig erhalten. Ferner beschäftigte sich *Grossmann*[4]) mit der Untersuchung der Cyannatriumverbindungen und erhielt die Salze $NaCu(CN)_2.2\,H_2O$ und $Na_2Cu(CN)_3$.

---

[1]) Rammelsberg Pogg. Ann. 42; 124—129.

[2]) Grossmann B. d. d. ch. Ges. 1902. 106—110.

[3]) Pogg. Ann. 138 (p. 35).

[4]) Grossmann B. d. deutsch. ch. Ges. Jahrg. XXXVI Heft 8. 1600.

3 H_2O. Sie wurden in analoger Weise, wie die Kaliumsalze dargestellt. Ferner ist in der Litteratur nur noch eine kleine Notiz[1]) über Natriumkupfercyanür zu finden, welche besagt, dass dasselbe beim Umsetzen nicht analisierten Baryumdoppelsalzes mit schwefelsaurem Natrium in nadeligen Krystallen resultiert. Analysen und Formel sind nicht angegeben. Ein Ammoniumdoppelsalz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2Cu_2(CN)_4$ beschreibt *Dufau*[2]). Er erhielt es durch Einleiten von Blausäure in eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd bis zur Entfärbung der anfangs entstehenden grünen Lösung. Ein Salz von der Formel $(NH_4)_3Cu(CN)_4$ dem Kaliumsalz entsprechend, konnte *Dufau* nicht erhalten. Analysen fehlen. Ferner beschreibt *Lallemand*[3]) ein Salz von der Formel $NH_4Cu_2(CN)_3$, welches er durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Kupfercyanür in Cyanammonium erhalten hat. Es krystallisiert in fast farblosen perlmutterglänzenden Schuppen, die bei 120° plötzlich matt und ziegelrot werden. Auch hier sind keine Analysenangaben vorhanden. *Von Girsewald*[4]) erhielt das Salz $NH_4Cu_2(CN)_3.H_2O$.

Noch weniger sind die Doppelverbindungen der alkalischen Erden in der Litteratur zu finden. Ausser einer Notiz[5]), welche angiebt, dass ein Baryumdoppelsalz beim Behandeln von Kupferkarbonat mit Blausäure und Bariumhydroxyd resultiert, existiert

---

1) Handwörterb. d. Ch. v. Fehling Bd. III, 1220.
2) Dufau Compt. Rend (1853) 36, 1099—1102.
3) Lallemand Compt. Rendu 58 1864.
4) von Girsewald Dissert. Zürich 1902.
5) Handwörterb. d. Ch. von Fehling Bd. III 1220.

noch eine Angabe von *Weselsky*[1]), welcher das Salz $BaCu_2(CN)_4.H_2O$ aus Kupfersulfat, Baryumkarbonat und Blausäure erhalten hat. Nach ihm sind es grosse Krystalle, die an der Luft allmählich einen grünen Überzug bekommen. Ein zweites aus der Mutterlauge erhaltenes Salz von asbestähnlichen Nadeln hat er nicht näher untersucht. Ausserdem sind noch von *Schüler*[2]) zwei Kadmiumverbindungen vorhanden und mit Analysenangaben veröffentlicht. Er gewann dieselben $Cd_2Cu_2(CN)_6$ und $CdCu(CN)_3$ aus einer mit Kupferkarbonat und Cadmiumhydroxyd versetzten Lösung nach Zugabe von Blausäure.

1. Kalium.

Für die vorliegende Untersuchung dienten die Kaliumverbindungen als Ausgangsmaterial, da dieselben bereits dargestellt und ausführlich beschrieben worden sind. Es sind folgende Salze: $KCu(CN)_2$, $K_3Cu(CN)_4$ und $KCu_2(CN)_3.H_2O$. Zunächst wurde zur Kontrolle der *Rammelsberg*'schen Versuche nach seinen Angaben eine Lösung von Kaliumcyanid mit Kupfercyanür abgesättigt. Diese Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade etwas konzentriert. Nach einiger Zeit krystallisierten schöne prismatische Nadeln aus, welche mit der Saugpumpe abgesaugt und zwischen Filtrierpapier gut abgetrocknet wurden. Hierauf wurden dieselben analisiert.

0,652 g Substanz
0,3365 g Cu_2S

---

1) Weselsky Berichte II. (1869) 590.

2) Schüler Handwörterb. d. org. Ch. von Beilstein Bd. I. 686—687.

41,22 % Cu
0,3692 g K_2SO_4
25,43 % K
aus 0,354 g Substanz
32,8 % CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : K : CN = \frac{41,22}{63,6} : \frac{25,43}{39,15} : \frac{32,8}{26,04}$$
$$= 1 : 1 : 2$$

folglich ist die Zusammensetzung:

$KCu(CN)_2$

Es entspricht also vollständig dem *Rammelsberg*' schen Salze. Die prismatischen Krystalle sind farblos.

	Berechnet	Gefunden
Cu	41,07 %	41,22 %
K	25,28 %	25,43 %
CN	33,65 %	33,35 %
	100,00 %	100,00 %

Durch Wasser werden die Krystalle unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt nach längerem Hindurchleiten das Knpfer nur teilweise. Die zur Untersuchung angesetzten Gewichtsmengen wurden mit Salpetersäure behufs Zerstörung der Complexität behandelt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen und wiederum eingedampft. Letzterer Rückstand wurde sodann mit Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das Kupfer wurde als Cu_2S, die übrigen Metalle nach den üblichen Methoden bestimmt. Der Cyangehalt wurde durch Differenz und zur Kontrolle annähernd durch Destillation mit

verdünnter Salzsäure in eine mit Natronlauge gefüllte Vorlage und darauffolgende Titration mit einer $^1/_{10}$ normalen Silbernitratlösung bestimmt. Letzteres Verfahren ergab wohl infolge der Zersetzlichkeit des Cyanwasserstoffs durch Salzsäure etwas zu niedrige Werte.

Rammelsberg hat nun ferner beobachtet, dass aus einer mit Kupfercyanür versetzten Lösung von Cyankalium zuerst das oben beschriebene Salz, sodann aber auch noch ein zweites auskrystallisiert, welches die Zusammensetzung $K_3Cu(CN)_4$ besitzt. Verschiedene von mir angestellte Versuche haben diese Beobachtungen bestätigt. Ich erhielt farblose, ziemlich grosse Oktaeder. Dieselben wurden ferner erhalten beim Eintragen von CuCy in die entsprechende Menge gelösten Cyankalis. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Trocknen der erhaltenen Krystalle ergab die Analyse folgendes Resultat:

0,6888 g Substanz	0,579 g Substanz
0,1946 g Cu_2S	0,1648 g Cu_2S
22,56 % Cu	22,73 % Cu
0,628 g K_2SO_4	0,5282 g K_2SO_4
40,9 % K	40,97 % K
36,64 % CN	36,30 % CN

CN aus der Berechnung.

Das Verhältnis der Äquivalente ergibt:

$$Cu : K : CN = \frac{22,56}{63,6} : \frac{40,9}{39,15} : \frac{36,64}{26,04}$$
$$= 1 : 3 : 4$$

Die Formel:

$$K_3Cu(CN)_4.$$

	Berechnet	Gefunden	
Cu	22,30 %	22,56 %	22,73 %
K	41,18 %	40,90 %	40,97 %
CN	36,52 %	36,64 %	36,30 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Diese Krystalle sind farblos und in Wasser sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung erleidet beim längeren Durchleiten von Schwefelwasserstoff keine Trübung. Dieses Salz weist also vollständig komplexe Eigenschaften auf. Dasselbe Salz, dessen Lösung bei dem üblichen Gang der qualitativen Analyse behufs Erkennung des Cadmiums neben Kupfer gebildet wird. Die Zusammensetzung dieses Salzes wird in den Lehrbüchern vielfach verschieden angegeben.

Es entsteht beim Verlauf der Reaktion etwa nach folgender Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 6\,KCN = 2\,K_3Cu(CN)_4 + 2\,K_2SO_4 + (CN)_2$$

Das zuerst gefällte $Cu(CN)_2$ löst sich nach *von Girsewald*[1]) unter lebhafter CN-Entwicklung in dem überschüssigen Cyankalium zu obigem Salze auf.

Ein Salz des Kaliums von der Formel $K_2Cu(CN)_3$ konnte nicht erhalten werden. Bei den Darstellungsversuchen resultierte stets ein Gemisch von $KCu(CN)_2$ und $K_3Cu(CN)_4$. Teile verschiedener Gemenge wurden analysiert:

Z. B.: 0,8844 g Subst.
0,4238 g Cu_2S
36,55 % Cu

[1]) v. Girsewald Dissertat. Zürich 1902.

0,5388 g K_2SO_4
27,35 % K

Das Verhältnis der Aequivalente ist also folgendes:

$$Cu : K = \frac{36,55}{63,6} : \frac{27}{39,15} = 0,56 : 0,7$$

Die Anzahl Atome stehen somit in keinem einfachen Zahlenverhältnisse.

Die von *Rammelsberg* dargestellten Verbindungen stimmen also mit den gefundenen überein.

Ein drittes Kaliumsalz $KCu_2(CN)_3.H_2O$ wurde erhalten, indem dieses Salz beim Abkühlen der mit Kupferrhodanür heiss gesättigten Lösung von KCN auskrystallisierte. Versuche ergaben, dass statt Kupferrhodanür auch Kupferjodür genommen werden kann.

Die erhaltenen Krystalle wurden nach dem Trocknen analisiert:

1) Mit Kupferjodür dargestellt:

0,7188 g Subst.	0,584 g Subst.
0,0514 g Gewichtsverl.	0,041 g Gewichtsverl.
7,26 % H_2O	7,02 % H_2O
0,431 g Cu_2S	0,354 g Cu_2S
47,94 % Cu	48,41 % Cu
0,2314 g K_2SO_4	0,2002 K_2SO_4
14,46 % K	15.39 % K
30,34 % CN	29,18 % CN
0,4370 g Subst.	0,499 g Subst.
0,2652 g Cu_2S	0,035 g Gewichtsverl.
48,47 % Cu	7,014 % H_2O

2) Mit Kupferrhodanür dargestellt:

0,616 g Subst.
0,04 g Gewichtsverlust
6,494 % H_2O
0,380 g Cu_2S
49,2 % Cu

Verhältnis der Aequivalente:

$$Cu : K : H_2O : CN = \frac{47{,}94}{63{,}6} : \frac{14{,}46}{39{,}15} : \frac{7{,}26}{18} : \frac{30{,}34}{26{,}04}$$

$$= 2 : 1 : 1 : 3$$

Es entspricht also der Formel:

$KCu_2(CN)_3.H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:		
H_2O	6,86 %	7,26 %	7,01 %	7,02 %	6,49 %
Cu	48,46 „	47,94 „	48,47 „	48,81 „	49,20 „
K	14,92 „	14,46 „		15,39 „	
CN	29,76 „	30,34 „		29,18 „	
	100,00 %	100,00 %		100,00 %	

Die Krystalle sind schöne glänzende Blättchen. Dieselben werden durch Wasser allmählich unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzt. Aus dem Filtrate schoss das Salz $KCu(CN)_2$ an und schliess- $K_3Cu(CN)_4$ und ausserdem KJ.

Die drei bisher besprochenen Kaliumcuprocyanide sind an der Luft sehr beständig. Je mehr Alkalicyanid in ihnen gebunden ist, desto unvollständiger wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt, bei dem Salze $K_3Cu(CN)_4$ bleibt sie vollständig aus. Dieses Verhalten weist auf einen sehr starken Grad der Komplexität hin. Man darf deshalb annehmen, dass das Salz $K_3Cu(CN)_4$ das Kaliumsalz von Kupfer-

cyanwasserstoffsäure vom Typus $H_3Cu(CN)_4$ ist. Diese letztere konnte nicht isoliert werden, da auf Zusatz von Säure sofort Zersetzung unter Freiwerden von Blausäure und Abscheidung von Kupfercyanür eintritt.

2. Natrium.

Die Natriumverbindungen besitzen, wie vorauszusehen war, eine grosse Analogie mit denen des Kaliums. Man kennt die Verbindungen

$NaCu(CN)_2.2H_2O$

$Na_3Cu(CN)_4.3H_2O$

$NaCu_2(CN)_3.2H_2O$

und abweichend vom Kalium

$Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$.

$NaCu(CN)_2.2H_2O$ und $Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$ stellte ich dar, indem ich Kupfercyanür in die berechnete Menge von 10 % Natriumcyanidlösung eintrug. Aus dieser Lösung schied sich zuerst das Salz $NaCu(CN)_2.2H_2O$. aus, sodann nach dem Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade und darauffolgendem Abkühlen das Salz $Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$. Das Salz $NaCu(CN)_2.2H_2O$ krystallisiert in schönen, oft sehr langen Nadeln. Sie wurden zwischen Fliesspapier gut getrocknet und sodann der Analyse unterworfen.

0,9658 g Substanz
0,199 g Gewichtsverlust
20,6 % H_2O
0,4468 g Cu_2S
36,92 % Cu
0,3137 g Na_2SO_4
13,26 % Na
29,22 % CN.

Aus dem Verhältnis der Äquivalente

$$H_2O : Cu : Na : CN = \frac{20,6}{18} : \frac{36,92}{63,6} : \frac{13,26}{23,05} : \frac{29,22}{26,04}$$

$$= 2 : 1 : 1 : 2$$

ergibt sich die Zusammensetzung

$$NaCu(CN)_2.2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	36,40 %	36,92 %
Na	13,19 „	13,26 „
CN	29,81 „	29,22 „
H_2O	20,60 „	20,60 „
	100,00 %	100,00 %

Es ist somit identisch mit dem schon von *Grossmann* beschriebenen Salz.

Die Substanz besteht aus farblosen Prismen, welche beim Entwässern trübe und undurchsichtig werden. Wasser bewirkt sofort Zersetzung, indem sich Kupfercyanür abscheidet. Der Wassergehalt wurde, wie auch bei den folgenden Verbindungen, durch Erhitzen bis auf 130° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Die zweite Verbindung $Na_2Cu(CN)_3.3H_2O$ wurde rein erhalten durch Auflösen von 20 g Kupfercyanür in einer Lösung von 21,9 g Natriumcyanid. Die klare Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade konzentriert und im Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt. Am folgenden Tage fanden sich in der Lösung schön ausgebildete Krystalle vor, welche durch Absaugen und hierauf folgendes Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit wurden.

Analyse:

0,8666 g Substanz
0,3816 g Cu_2S
25,95 % Cu
0,492 g Na_2SN_4
18,41 % Na
21,87 % H_2O
33,87 % CN

Das Verhältnis der Äquivalente ergibt nun

$$Cu : Na : H_2O : CN = \frac{25,95}{63,6} : \frac{18,41}{23,05} : \frac{21,87}{18} : \frac{33,87}{26,04}$$
$$= 1 : 2 : 3 : 3$$

folglich die Formel:

$Na_2Cu(CN)_3 . 3 H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	26,30 %	25,95 %
Na	19,06 „	18,41 „
CN	32,31 „	32,87 „
H_2O	22,33 „	31,87 „
	100,00 %	100,00 %

Es krystallisiert in farblosen, in Wasser leicht löslichen, rhombischen Säulen. Gegen Schwefelwasserstoff reagiert dasselbe wie das Kaliumsalz, d. h. die Fällung des Kupfers ist unvollständig. Auch dieses Salz ist schon von *Grossmann* eingehend beschrieben worden.

Nach den bei den Kaliumsalzen vorliegenden Erfahrungen war zu vermuten, dass sich noch andere als die beiden eben genannten Salze bei der Einwirkung von Natriumcyanid auf Kupfercyanür bilden. Um dieses feststellen zu können, war es notwendig,

die schon bekannten Salze nochmals darzustellen und sich mit ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften vertraut zu machen. Nachdem dieses in der beschriebenen Weise geschehen war, wurde folgender Versuch angesetzt.

Zur Darstellung der $K_3Cu(CN)_4$ entsprechenden Verbindung wurden 37,79 g CuCN in einer Lösung von 60,88 g Natriumcyanid aufgelöst. Es entwickelte sich hierbei viel Wärme. Die Temperatur betrug 85°.

Zur Lösung waren ungefähr 100 ccm Wasser verbraucht worden. Die Flüssigkeit wurde bei 100° stark konzentriert und darauf im Exsikkator über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Nach geraumer Zeit zeigten sich farblose Blättchen, welche abfiltriert wurden. Dieselben sind schwer zu trocknen, da sie grosses Bestreben zeigen, Wasser anzuziehen. Aus diesem Grunde wurden sie einige Zeit (ungefähr 12 Stunden) über Schwefelsäure getrocknet. Das noch weiter konzentrierte Filtrat gab eine zweite Krystallisation desselben Salzes. Letzteres wurde 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse der beiden Krystallisationen ergab:

0,6718 g Substanz	0,4876 g Substanz
0,0854 g Gewichtsverl.	0,0781 g Gewichtsverl.
16,25 % H_2O	16,02 % H_2O
0,1906 g Cu_2S	0,132 g Cu_2S
22,66 % Cu	21,62 % Cu
0,5036 g Na_2SO_4	0,362 g Na_2SO_4
24,3 % Na	24,08 % Na
36,79 „ CN	38,28 „ CN

Vergleicht man das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Na : H_2O : CN = \frac{22,66}{63,6} : \frac{24,3}{23,05} : \frac{16,25}{18} : \frac{36,79}{26,04}$$

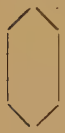
$$1 : 3 : 3 : 4$$

so ergibt sich folgende Zusammensetzung:

$$Na_3Cu(CN)_4 . 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	21,88 %	22,66 %	21,62 %
Na	23,77 „	24,30 „	24,08 „
H_2O	18,59 „	16,25 „	16,02 „
CN	35,76 „	36,79 „	38,28 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle sind farblose, dünne, sechsseitige, sehr hygroskopische Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind.



Form der Krystalle.

Beim Entwässern werden sie undurchsichtig.

Schwefelwasserstoff bringt in der wässerigen Lösung keine Fällung hervor.

Wegen der hygroskopischen Eigenschaft ist dieses Salz sehr schwer an der Luft vollständig trocken zu erhalten.

Die für H_2O zu niedrig gefundenen Zahlenwerte rühren von dem Trocknen über Schwefelsäure her. Im übrigen besitzt es dieselben Eigenschaften wie das *Rammelsberg*'sche Kaliumsalz.

Ein viertes Natriumsalz $NaCu_2(CN)_3 . 2H_2O$ wurde in folgender Weise gewonnen: Eine Lösung von

10 g Natriumcyanid wurde in der Siedehitze mit Kupfercyanür gesättigt — Kupferhodanür und Kupferjodür führten nicht zum Ziele. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Kupfercyanür abfiltriert und durch kaltes Wasser abgekühlt. Hierbei trübte sich die Lösung und zeitigte Krystalle in Form schöner, glänzender, sechsseitiger Täfelchen, welche schnell abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet wurden. Im Filtrate schoss gleich hinterher das Salz $NaCu(CN)_2.2H_2O$ an. Die Ausbeute ist nicht sehr gross. Für die Lösung von 10 g Cyannatrium wurden ca. 150 ccm Wasser gebraucht. Bei verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz $NaCu_2(CN)_3.2H_2O$ nach dem Absättigen mit Kupfercyanür nicht aus, sondern allmählich das Salz $NaCu(CN)_2.2H_2O$. Es empfiehlt sich also obiges Verhältnis.

Analysen:

0,522 g Sbst.	0,5316 g Sbst.	0,634 g Sbst.
0,0704 g Gew. Verl.	0,0712 g Gew. Verl.	0,0852 g Gew. Verl.
13,48 % H_2O	13,39 % H_2O	13,44 % H_2O
0,3164 g Cu_2S	0,321 g Cu_2S	0,3832 g Cu_2S
48,41 % Cu	48,23 % Cu	48,28 % Cu
0,1358 g Na_2SO_4	0,136 g Na_2SO_4	0,168 g Na_2SO_4
8.43 % Na	8,23 % Na	8,59 % Na
29,58 % CN	13,39 % CN	29,69 % CN

Das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Na : CN : H_2O = \frac{48,81}{63,6} : \frac{8,43}{23,05} : \frac{29,58}{26,04} : \frac{13,48}{18}$$

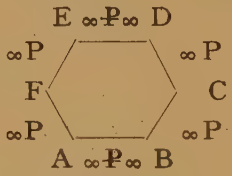
$$= 2 : 1 : 3 : 2$$

ergibt also die Zusammensetzung:

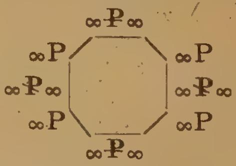
$$NaCu_2(CN)_3.2H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:	
Cu	48,12 %	48,41 %	48,23 %	48,28 %
Na	8,72 „	8,48 „	8,23 „	8,59 „
CN	29,55 „	29,58 „	30,15 „	29,69 „
H_2O	13,61 „	13,48 „	13,39 „	13,44 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Das Salz wird durch Wasser zersetzt, indem sich Kupfercyanür abscheidet. Sie zeigen sehr gut ausgebildete[1]) monokline Formen. Die Ausbildung ist vorzugsweise eine tafelförmige. Unter dem Mikroskope sieht man fast regelmässige Hexagone, deren begrenzende Formen wohl wie folgt zu interpretieren sind. In beifolgender Figur sei von oben betrachtet:



Es treten die folgenden begrenzenden Formen auf: Die Basis OP, das Prisma ∞P und ein Orthopinakoid ∞P̄∞. Bisweilen sind die Ecken F und C noch abgestumpft durch Brachypinakoid ∞P̄∞, sodass die Querschnitte einen rechteckigen Habitus annehmen etwa in der folgenden Figur:



[1]) Die hier mitgeteilten krystallographischen Angaben sind von Herrn Hülsewig, Mineralogisches Institut Münster i. W.

Anschliessend an die Darstellung dieses Salzes wurde das Verhalten von Natriumcyanid gegen Kupfercyanür, Kupferrhodanür, Kupferchlorür, Kupferbromür und Kupferjodür untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Natriumcyanid in 150 g Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Kupferchlorür gesättigt. Aus dieser Lösung krystallisierte nach dem Erkalten das Salz $NaCu(CN)_2 . 2 H_2O$ in sehr langen Nadeln. Aus der Mutterlauge schied sich wieder das Salz $NaCu(CN)_2 . 2 H_2O$ aus, sodann in kleinen Würfelchen Natriumchlorid und schliesslich ein Gemenge von $NaCu(CN)_2 . 2 H_2O$ und $Na_2Cu(CN)_3 . 3 H_2O$. Die Verbindung $Na_3Cu(CN)_4 . 3 H_2O$ konnte auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Bei der Sättigung einer Natriumcyanidlösung mit Kupferbromür und -jodür konnten dieselben Erscheinungen konstatiert werden. Das Natriumsalz vom Typus $RCu_2(CN)_3$ konnte nur aus Kupfercyanür und Natriumcyanid erhalten werden, während das analoge Kaliumsalz nicht aus Kupfercyanür und Kaliumcyanid dargestellt werden konnte. Auch Kupferchlorür und Kupferbromür führten nur zur Bildung des Salzes $KCu_2(CN)_2$. Kupferjodür und -rhodanür dagegen lieferten die Verbindung $KCu_2(CN)_3 . H_2O$. Es besteht also ein Unterschied im Verhalten der Halogensalze des einwertigen Kupfers (einschliesslich des Kupfercyanürs und -rhodanürs) gegen Kalium- und Natriumcyanid.

Die Kalium- und Natriumsalze haben also die gemeinschaftlichen Typen:

$RCu(CN)_2$

$R_3Cu(CN)_4$ und

$RCu_2(CN)_3$.

Dazu kommt beim Natrium noch der Typus $R_2Cu(CN)_3$.

Die Kaliumsalze sind an der Luft beständig, die Natriumsalze nur teilweise. Die Verbindung $Na_3Cu(CN)_4 . 3 H_2O$ ist an der Luft sehr zerfliesslich. Ferner besitzen die Natriumsalze mehr Wassergehalt, als die Kaliumsalze.

3. Ammonium.

Die Darstellung der Ammoniumdoppelcyanverbindungen war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Es wurden viele Versuche vorgenommen, die zuerst nur ungenügende Resultate erzielten. So wurden bei einer Darstellung 20 g Kupfercyanür mit den dem Molekularverhältnisse entsprechenden Kubikcentimetern Ammoniak — das spec. Gewicht des Ammoniak war vorher festgestellt — und 12 % wässeriger Blausäure behandelt. Die hierbei sich tiefrot färbende Lösung zeitigte Krystalle, welche mehrmals analysiert wurden. Jedoch zeigten die Resultate, dass entweder Zersetzungsprodukte oder ein Gemisch zweier verschiedener Salze vorliegen musste. Letzterer Versuch wurde sehr oft wiederholt, ergab jedoch keine befriedigenden Resultate. Erst beim Behandeln von Kupfercyanür mit stark überschüssigem Cyanammonium wurden einheitliche Krystalle erzielt. Und zwar schieden sich aus dieser Lösung prachtvolle prismatische Nädelchen aus. Diese wurden vorsichtig aus der Lösung entfernt und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Analysen:

0,633 g Substanz	0,646 g Substanz
0,416 g Cu_2S	0,426 g Cu_2S
52,49 % Cu	52,67 % Cu
0,3134 g Substanz	0,6338 g Substanz
0,2054 g Cu_2S	7,607 % NH_4
52,34 % Cu	
0,5278 g Substanz	
7,32 % NH_4	

Verhältnis der Äquivalente ergibt also:

$$Cu : NH_4 : CN : H_2O = \frac{52,67}{63,6} : \frac{7,607}{18,04} : \frac{32,36}{26,04} : \frac{7,45}{18}$$
$$= 2 : 1 : 3 : 1$$

Die Zusammensetzung des Salzes:

$NH_4Cu_2(CN)_3.H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
Cu	52,69 %	52,49 %	52,67 %	52,34 %
NH_4	7,49 %	7,60 %	7,32 %	
CN	32,36 %	32,39 %	32,49 %	31,91 %
H_2O	7,45 %	7,52 %	7,52 %	
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	

Wasserklare, farblose und prismatische Nadeln mit ausgesprochener Zwillingsbildung; beim Erhitzen geben sie Ammoniumcyanid ab. Wasser bewirkt sofort eine Zersetzung.

Von Girsewald erhielt dasselbe Salz aus Kupferoxyd, Ammoniak und Blausäure.

Die von diesen so erhaltenen Krystallen abfiltrierte Lauge wurde bei 70° etwas eingeengt und

zur weiteren Krystallisation aufgestellt. Schon beim Erkalten schieden sich schöne Blättchen aus, welche sogleich abfiltriert und näher untersucht wurden.

Analysen:

0,4054 g Substanz	0,3588 g Substanz
0,2422 g Cu_2S	0,2122 g Cu_2S
47,61 % Cu	47,23 % Cu
0,1566 g Substanz	0,514 g Substanz
13,2 % NH_4	13,78 % NH_4

Durch das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : NH_4 : CN = \frac{47,61}{63,6} : \frac{13,78}{18,04} : \frac{38,95}{26,04}$$
$$= 1 : 1 : 2$$

gelangte man zu der Formel:

$$NH_4Cu(CN)_2.$$

	Berechnet	Gefunden	
Cu	47,55 %	47,61 %	47,23 %
NH_4	13,50 „	13,20 „	13,78 „
CN	38,95 „	39,19 „	38,99 „
	100,00 %	100,00 %	100 00 %

Der Ammoniakgehalt wurde nach der übligen Methode durch Destillation mit Natronlauge festgestellt.

Die farblosen und wasserklaren Krystalle haben die Form von rhombischen Blättchen, deren umgrenzende Formen neben der Basis OP nach je ein Makro- und Brachypinakoid sein dürften. Bei sehr langsamer Krystallisation kann man prachtvolle Krystalle von ziemlicher Grösse erhalten.

Die Blättchen glänzen perlmutterartig, während die durch langsame Krystallisation grösser ausgebildeten Blättchen von mehr prismatischer Form klar und durchsichtig erscheinen.

Die Angaben über Ammoniumdoppelverbindungen von *Dufau* und *Lallemand* finden also nur in einzelnen Punkten Bestätigung. Diese Forscher beschreiben zwei Ammoniumverbindungen von ähnlicher Art; sie geben jedoch keine Analysen an. Tatsächlich weicht die Zusammensetzung der von mir analysierten Salze erheblich von den angegebenen ab. Dagegen stimmt die von *Girsewald* angegebene Verbindung $NH_4Cu_2(CN)_3.H_2O$ mit der von mir erhaltenen überein. Bedingung zur Erlangung der beiden Verbindungen ist ein Überschuss von Cyanammonium in der betreffenden Lösung. Während das Salz $NH_4Cu(CN)_2$ nur beim Stehenlassen der Lösung an der Luft erscheint, krystallisiert die Verbindung $NH_4Cu_2(CN)_3.H_2O$ nach dem Konzentrieren der Lösung auf dem Wasserbade, da in diesem Falle zuerst Cyanammonium entweicht. Sehr oft krystallisieren die beiden Salze nebeneinander aus. Sie werden durch Wasser leicht zersetzt.

4. Rubidium.

Die Versuche mit einem Rubidiumsalze und Kupfercyanür Doppelcyanverbindungen zu erhalten, führten zu dem Resultate, dass sich Rubidium dem Kalium ähnlich verhält. Die Darstellung einer Doppelverbindung geschah in folgender Weise: 51,1 g Rubidiumkarbonat und 20 g Kupfercyanür wurden zu einem dünnen Brei angerührt und hierauf

unter Eiskühlung mit 12% wässeriger Blausäure behandelt. Die gelblich gefärbte Lösung wurde von den ungelösten Anteilen abfiltriert und konnte dann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, bei 100° bis zur Hälfte konzentriert werden. Beim Erkalten begann eine allmähliche Krystallisation, welche bis zum nächsten Tage eine reichliche Menge von Krystallen ergab. Dieselben wurden nach vorhergehender Trocknung einer Analyse unterworfen und wie folgt untersucht:

Analysen:

1,1512 g Substanz	0,4964 g Substanz
0,4602 g Cu_2S	0,1946 g Cu_2S
31,92 % Cu	31,31 % Cu
0,7606 g Rb_2SO_4	0,3314 g Rb_2SO_4
42,28% Rb	42,72 % Rb
25,8 % CN	25,97 % CN

Die Zusammensetzung der Verbindung ergiebt sich aus dem Verhältnis der Aequivalente:

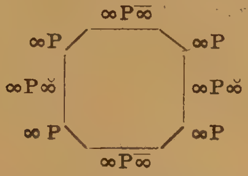
$$Cu : Rb : CN = \frac{31,92}{63.6} : \frac{42,28}{85.4} : \frac{25,8}{26,04}$$
$$= 1 : 1 : 2$$

gleich $RbCu(CN)_2$

	Berechnet	Gefunden	
Rb	42,47 %	42,28 %	42,72 %
Cu	31,63 „	31,92 „	31,31 „
CN	25,90 „	25,80 „	25,97 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Dieses Salz ist wasserfrei und wird durch Wasser unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzt.

Die Krystalle bestehen aus rhombischen Tafeln mit den Formen, wie nachfolgende Figur:



Sie sind farblos und durchsichtig. Das Filtrat lieferte noch verschiedene Krystallisationen, deren Analysenresultate dasselbe Verhältnis ergaben.

Ein Rubidiumsalz vom Typus $R_2Cu(CN)_3$ und $R_3Cu(CN)_4$ konnte nicht erhalten werden, da die aus den mit bestimmten Gewichtsmengen angesetzten Lösungen stets starke Zersetzungen erlitten und nur Krystalle in ganz geringer Menge zeitigten, welche vielleicht auf ein Salz $Rb_2Cu(CN)_3$ hindeuten würden. Dagegen wurde eine Verbindung vom Typus $R_2Cu_3(CN)_5$ erhalten und zwar nach dem Verfahren, welches das Salz $KCu_2(CN)_3.H_2O$ lieferte. Es wurde nämlich eine mit Blausäure versetzte Rubidiumkarbonatlösung zum Sieden erhitzt und mit Kupferjodür abgesättigt. Das überschüssige Kupferjodür wurde schnell abfiltriert. Beim Abkühlen schieden sich sogleich, wie beim Kaliumsalz, schöne, glänzende Krystalle ab. Diese wurden schnell filtriert und von der Mutterlauge befreit.

Analysen:

0,6374 g Substanz	0,1962 g Substan
0,3076 g Cu_2S	0,958 g Cu_2S
38,54 % Cu	39,00 % Cu

0,3448 g Rb_2SO_4	0,1063 g Rb_2SO_4
34,62 % Rb	34,67 % Rb
26,84 % CN	26,33 % CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Rb : CN = \frac{38,54}{63,6} : \frac{34,62}{85,4} : \frac{26,84}{26,07}$$
$$= 3 : 2 : 5$$

Somit ist für diese Verbindung folgende Zusammensetzung:

$$Rb_2Cu_3(CN)_5$$

erwiesen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	38,79 %	38,54 %	39,00 %
Rb	34,73 „	34,62 „	34,67 „
CN	26,48 „	26,84 „	26,33 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle bestehen aus kleinen oktaederartigen Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind. Der Versuch, mehrmals wiederholt, ergab stets das gleiche Produkt.

Von dem Kaliumsalz weicht dieses Rubidiumsalz in der Zusammensetzung ab. Das Kaliumsalz hat den Typus $RCu_2(CN)_3$, das Rubidiumsalz den Typus $R_2Cu_3(CN)_5$. Sonst ist letzteres der Kaliumverbindung sehr ähnlich.

5. Caesium.

Beim Caesium konnten drei verschiedene Typen festgestellt werden und zwar: $R_2Cu_3(CN)_5$, $RCu(CN)_2$ und $R_2Cu(CN)_3$.

Die Darstellung dieser Verbindungen geschah in analoger Weise, wie bei den früheren Salzen. So wurden 20 g Caesiumkarbonat mit der entsprechenden Menge Kupfercyanür und Blausäure unter Kühlung behandelt. Die etwas eingeengte Flüssigkeit wurde darauf im Vakuumexsikkator der Verdunstung überlassen. Nach ungefähr acht Tagen setzten sich auf dem Boden des Gefässes schöne würfelförmige Krystalle ab. Nach genügendem Zuwachs wurden dieselben abfiltriert und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Analyse:

0,3550 g Substanz
0,1452 g Cu_2S
32,66 % Cu
0,2218 g Cs_2SO_4
45,88 % Cs

Das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Cs : CN — \frac{32,66}{63,6} : \frac{45,88}{132,9} : \frac{22,19}{26,04}$$

$$3 : 2 : 5$$

liefert also die Formel:

$$Cs_2Cu_3(CN)_5.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	32,51 %	32,66 %
Cs	45,30 „	45,88 „
CN	22,19 „	21,46 „
	100,00 %	100,00 %

Diese Verbindung krystallisiert in schönen vier- und sechsseitigen, würfelförmigen Krystallen, welche

in Wasser fast unlöslich sind und durch Wasser nicht zersetzt werden. Die in der Krystallisierschale verbliebene, syrupöse Mutterlauge war am folgenden Tage mit schönen Nadeln durchsetzt. Diese wurden sorgfältig mit Hilfe der Pinzette aus der Mutterlauge herausgenommen und zwischen Filtrierpapier abgepresst.

Analyse:

0,2892 g Substanz
0,027 g Gewichtsverlust
9,34 % H_2O
0,0826 g Cu_2S
22,81 % Cu
0,1924 g Cs_2SO_4
48,84 % Cs
19,01 „ CN aus der Differenz.

Nun ist das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Cs : CN : H_2O = \frac{22,81}{63,6} : \frac{48,84}{132,9} : \frac{19,01}{26,04} : \frac{9,34}{18}$$

$$1 : 1 : 2 : 1^1/_2$$

folglich die Zusammensetzung:

$CsCu(CN)_2 . 1^1/_2\ H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	23,08 %	22,81 %
Cs	48,22 „	48,84 „
CN	18,91 „	19,01 „
H_2O	9,79 „	9,34 „
	100,00 %	100,00 %

Die wasserklaren Krystalle werden, wie die übrigen Alkalisalze, durch Wasser unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzt. Beim Entwässern

werden sie weiss und undurchsichtig. An der Luft sind sie beständig.

Ausserdem lieferte die Mutterlauge noch den dritten Typus: $R_2Cu(CN)_3$.

Die sehr syrupöse Flüssigkeit zeitigte nämlich nach längerem Sthen im Exsikkator schön ausgebildete Krystalle, die mit der Pumpe abgesaugt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von den Resten der Mutterlauge befreit wurden.

Analysen:

0,8796 g Substanz	0,8788 g Substanz
0,0412 g Gewichtsverl.	0,0420 g Gewichtsverl.
4,68 % H_2O	4,77 % H_2O
0,1652 g Cu_2S	0,1666 g Cu_2S
15 % Cu	15,1 % Cu
0,744 g Cs_2SO_4	0,7462 g Cs_2SO^4
62,12 % Cs	62,36 % Cs
18,2 „ CN	17,77 „ CN

CN aus der Differenz.

Stellt man nun das Verhältnis der Äquivalente auf;

$$Cu : Cs : CN : H_2O = \frac{15}{63,6} : \frac{62,12}{132,9} : \frac{18,2}{26,04} : \frac{4,68}{18}$$

$$= 1 : 2 : 3 : 1$$

so ergibt sich die Formel:

$$Cs_2Cu(CN)_3.H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	14,95 %	15,00 %	15,10 %
CS	62,46 „	62,12 „	62,36 „
CN	18,36 „	18,20 „	17,77 „
H_2O	4,23 „	4,68 „	4,77 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle bestehen aus schönen farblosen Blättchen, welche in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen verlieren sie den Glanz und werden undurchsichtig. An der Luft ist das Salz beständig. Sämtliche drei Caesiumsalze $Cs_2Cu_3(CN)_5$; $CsCu(CN)_2 . 1^1/_2 H_2O$ und $Cs_2Cu(CN)_3 . H_2O$ besitzen schön ausgebildete Krystallformen.

Vielleicht ist noch der Typus $R_3Cu(CN)_4$ auch beim Caesium (analog den Kalium- und Natriumverbindungen) vorhanden. Nachdem jedoch einige Versuche zur Darstellung dieses Salzes gescheitert waren, habe ich wegen der Kostbarkeit des Materials keine weiteren Versuche angesetzt.

6. Lithium.

Von den Doppelverbindungen des Lithiumcyanids mit den Cyaniden der Schwermetalle hat man bisher nur wenige isolieren können, weil sie in ihren Lösungen sehr unbeständig sind.[1])

Auch ich habe bei den mannigfaltigsten Versuchen, Lithiumkupferverbindungen darzustellen, zuerst wenig Erfolg gehabt. Diese ersten Versuche ergaben nur Zersetzungsprodukte oder hier und da geringe Mengen nadeliger Krystalle, welche zwar isoliert und analisiert wurden. Die Analysen stimmten aber nicht untereinander überein.

Endlich gelang es dann nach vieler Mühe, gut ausgebildete Krystalle von einheitlicher Form aus einer Lösung zu gewinnen. Diese Lösung wurde

---

[1]) Loebe. Dissertation. Über Zink- und Cadmiumcyanide Berlin 1902.

aus 16,5 g Lithiumkarbonat, 20 g Kupfercyanür und der entsprechenden Gewichtsmenge Blausäure hergestellt. Das überschüssige Lithiumkarbonat wurde aus der Lösung durch Abfiltrieren entfernt. Die nach wochenlangem Stehen der Flüssigkeit im Exsikkator abgeschiedenen Krystalle wurden in zwei Fraktionen gesammelt und analysiert.

Analysen:

Fraktion I.	0,458 g Substanz	0,238 g Substanz
	0,0920 g Gew.-Verl.	0,0469 g Gew.-Verl.
	20,09 % H_2O	19,7 % H_2O
	0,2744 g Cu_2S	0,1432 g Cu_2S
	47,85 % Cu	48,06 % Cu
Fraktion II.	0,0978 g Li_2SO_4	0,0426 g Li_2SO_4
	2,73 % Li	2,28 % Li
	29,33 „ CN	29,96 „ CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Li : CN : H_2O = \frac{47,85}{63,6} : \frac{2,73}{7,03} : \frac{29,33}{26,04} : \frac{20,09}{18}$$

$$= 2 : 1 : 3 : 3$$

Das Salz entspricht also der Formel:

$LiCu_2(CN)_3 . H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	47,76 %	47,85 %	48,06 %
Li	2,64 „	2,73 „	2,28 „
CN	29,33 „	29,33 „	29,96 „
H_2O	20,27 „	20,09 „	19,70 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Dieses Salz hat die Form prismatischer Nädelchen, welche durch Wasser allmählich zersetzt wer-

den. Beim Erhitzen werden sie ebenfalls undurchsichtig.

In der nach dem Abfiltrieren der zweiten Fraktion verbleibenden Mutterlauge setzten sich zuerst schön ausgebildete Krystalle, welche die Form von rhombischen Täfelchen hatten, sodann sechsseitige Täfelchen ab.

Krystalle beider Arten wurden für sich gesammelt und analysiert. Merkwürdiger Weise führten die Analysen zu dem Ergebnis, dass beide Salze nur 0,9 % Lithium und 52 % Kupfer enthalten. Ausserdem enthalten sie Wasser.

Dieser Zusammensetzung nach könnte entweder ein Salz vom Typus $RCu_8(CN)_9$ oder gut ausgebildetes krystallwasserhaltiges Kupfercyanür vorliegen. Leider wurden diese Krystalle wohl infolge der grossen Unbeständigkeit der Lithiumverbindungen entweder in zu geringen Mengen oder gar nicht wieder erhalten.

II.

Doppelsalze des Kupfers mit den alkalischen Erden.

1. Barium.

Um zu der Doppelverbindung des Bariumcyanids mit Kupfercyanür zu gelangen, wurden 40,8 g reines umkrystallisiertes Bariumhydroxyd und 20 g Kupfercyanür in einen Kolben gebracht und mit

wenig Wasser zu einem Brei angerührt. In diese Mischung, welche beständig mit Eis abgekühlt wurde, leitete ich gasförmige Blausäure ein, welche nach der *Feld*'schen Methode bereitet wurde. [1])

Nach dem Einleiten der Blausäure wurde die Lösung von den ungelöst gebliebenen Anteilen abfiltriert und der freiwilligen Verdunstung an der Luft ausgesetzt. Bei einem zweiten Versuche wurden die gleichen Mengen Kupfercyanür und Bariumhydroxyd mit 12 %iger wässeriger Blausäure ebenfalls unter Eiskühlung behandelt. Aus beiden Lösungen krystallisierten schöne farblose Nadeln, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen sofort einer Analyse unterzogen wurden:

Analysen:

0,5372 g Sbst.	0,4474 g Sbst.	0,9222 g Sbst.
0,0886 g Gew Verl.	0,0752 g Gew. Verl.	0,1458 g Gew. Verl.
16,49 % H_2O	16,8 % H_2O	15,81 % H_2O
0,1948 g Cu_2S	0,1624 g Cu_2S	0,336 g Cu_2S
28,96 % Cu	28,99 % Cu	29,1 % Cu
0,2812 g $BaSO_4$	0,235 g $BaSO_4$	0,4916 g $BaSO_4$
30,81 % Ba	30,9 % Ba	31,37 % Ba
23,74 % CN	23,31 % CN	23,72 % CN

Nach dem Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Ba : H_2O : CN = \frac{28,96}{63,6} : \frac{30,81}{137,43} : \frac{16,5}{18} : \frac{23,74}{26,04}$$

$$= 2 : 1 : 4 : 4$$

ist also die Zusammensetzung:

$$BaCu_2(CN)_4\,4H_2O.$$

---

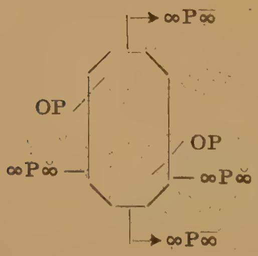
[1]) Das patentierte Verfahren zur Darstellung der Blausäure nach Feld geschieht durch Eintröpfeln einer 5—10 % Cyankaliumlösung in eine siedende Lösung von Magnesiumchlorid nach folgender Gleichung:

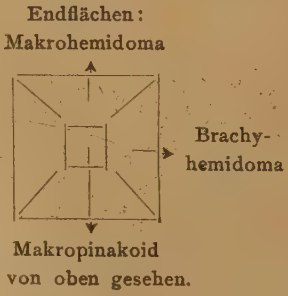
$$MgCl_2 + 2KCN + 2H_2O = 2KCl + Mg(OH)_2 + 2HCN.$$

	Berechnet	Gefunden			
Cu	28,86 %	28,96 %	28,99 %	29,10 %
Ba	31,17 „	30,81 „	30,90 „	31,37 „
H_2O	16,34 „	16,49 „	16,80 „	15,81 „
CN	23,63 „	23,74 „	23,31 „	23,72 „
	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Krystalle erleiden durch Wasser Zersetzung unter Abscheidung von Kupfercyanür. Beim Entwässern werden sie undurchsichtig.

Was die Form anbetrifft, so sind es schmale, lange, tafelförmige Krystalle, die dem rhombischen System angehören. Dieselben sind optisch zweiachsig positiv. Die die Krystalle umgrenzenden Formen sind folgende: Vorwiegend ist die Ausbildung nach der Basis OP in den 1 cm und darüber langen Krystallen, nur schmal tritt ein Brachypinakoid $\infty P\breve{\infty}$ auf; an den Enden treten je zwei Brachy- und Makrohemidomen auf, die durch ein Makropinakoid gerade abgestumpft werden. Parallel dem Brachypinakoid sind die Krystalle äusserst fein gestreift, was auf eine deutliche Spaltbarkeit in dieser Richtung hindeuten dürfte. Die einzelnen Figuren mögen noch in nachfolgender Skizze aufgeführt werden.





Der Wassergehalt der Krystalle entspricht nach der Analyse 4 Mol. H_2O, während *Weselsky*, wie schon gesagt, nur 1 H_2O angibt. Die Filtrate von beiden Versuchen wurden auf dem Wasserbade etwas eingeengt, Nachdem dieselben einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure gestanden hatten, kamen prachtvolle derbe Krystalle zum Vorschein. Diese Krystalle wurden analysiert:

0,593 g Substanz
0,0972 g Gewichtsverlust
16,39 % H_2O
0,2992 g $BaSO_4$
29,7 % Ba
0,209 g Cu_2S
28,15 % Cu

Diese Analyse zeigt, dass das Salz dieselbe Zusammensetzung hat, wie die zuerst auskrystallisierten Nadeln, entsprechend der Formel $BaCu_2(CN)_4.4H_2O$.

Neben der tafelförmigen Ausbildung treten also auch sehr gut ausgebildete rhombische Pyramiden mit ziemlich langer Vertikalachse auf. So oft das Salz dargestellt wurde, krystallisierte die Verbindung $BaCu_2(CN)_4.4H_2O$ jedesmal zuerst in schönen Nadeln, sodann mehr in derber Form aus.

Ferner wurde nach verschiedenen Versuchen — teilweise mit der doppelten Menge Bariumhydroxyd, teilweise mit überschüssigem Kupfercyanür — ein zweiter Typus der Bariumkupfercyanüre $BaCu(CN)_3.3H_2O$ erhalten. Letztere Verbindung wurde dargestellt mittelst einer Lösung, welche 81,6 g

Bariumhydroxyd, 20 g Kupfercyanür und die entsprechende Menge wässeriger Blausäure enthielt.

Die aus dieser Lösung nach kurzem Stehenlassen an der Luft ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Analysen:

0,742 g Substanz	0,9614 g Substanz
16,7 % H_2O	16,56 % H_2O
0,179 g Cu_2S	0,2338 g Cu_2S
19,26 % Cu	19,42 % Cu
0,5114 g $BaSO_4$	0,6606 g $BaSO_4$
40,58 % Ba	40,44 % Ba
23,46 „ CN	23,58 „ CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Ba : H_2O : CN = \frac{19,26}{63,6} : \frac{40,58}{137,43} : \frac{16,7}{18} : \frac{23,46}{26,04}$$
$$= 1 : 1 : 3 : 3$$

Es entspricht also der Formel:

$$BaCu(CN)_3 . 3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	19,09 %	19,26 %	19,42 %
Ba	41,20 „	40,58 „	40,44 „
H_2O	16,21 „	16,70 „	16,56 „
CN	23,50 „	23,46 „	23,58 „
	100,00	100,00	100,00

Diese Krystalle, in Form derber prismatischer Nadeln, wurden stets nur in sehr geringen Mengen erhalten, da sich aus dem Filtrate das Salz des anderen Typus ausscheidet.

Gegen Wasser zeigen sie dieselbe Zersetzlichkeit, wie das letzterwähnte Salz. Beim Entwässern werden sie ebenfals undurchsichtig.

Die Bariumkupfercyanüre treten also in den beiden Typen $RCu_2(CN)_4$ und $RCu(CN)_3$ auf. Andere Salze konnten nicht erhalten werden.

2. Strontium.

Zur Gewinnung der Doppelverbindungen des Kupfers mit Strontium wurde in gleicher Weise wie beim Barium verfahren. 29,3 g Strontiumoxyd und 20 g Kupfercyanür wurden unter Eiskühlung mit wässeriger Blausäure behandelt. Die Lösung färbte sich schön rot. Sie wurde filtriert und auf dem Wasserbade etwas konzentriert. Nach einigen Tagen zeitigte diese Lösung schöne tafelförmige Krystalle. Dieselben wurden abfiltriert und getrocknet. Die Analyse ergab folgendes:

0,851 g Subst.	0,5196 g Subst.	1,0506 g Subst.
0,2606 g Gew. Verl.	0,1649 g Gew. Verl.	—
30,62 % H_2O	31,74 % H_2O	—
0,29 g Cu_2S	0,178 g Cu_2S	0,3548 g Cu_2S
27,21 % Cu	27,36 % Cu	26,97 % Cu
0,2772 g $SrCO_3$	1,166 g $SrCO_3$	0,3326 g $SrCO_3$
19,33 % Sr	18,96 % Sr	18,8 % Sr
22,84 % CN	21,94 % CN	—

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Sr : H_2O : CN = \frac{27,21}{63,6} : \frac{19,33}{87,64} : \frac{30,62}{18} : \frac{22,84}{26,04}$$

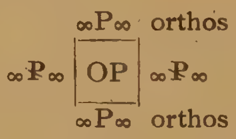
$$= 2 : 1 : 8 : 4$$

Hieraus folgt die Zusammenstellung:

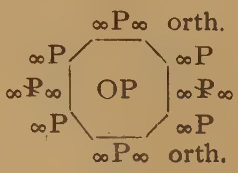
$$SrCu_2(CN)_4 . 8H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
Cu	27,47 %	27,21 %	27,36 %	26,97 %
Sr	18,93 „	19,33 „	18,91 „	18,80 „
H_2O	31,10 „	30,62 „	31,74 „	
CN	22,50 „	22,84 „	21,94 „	
	100,00	100,00	100,00	

Auch diese Krystalle werden durch Wasser zersetzt, indem Kupfercyanür frei wird. Sie bestehen aus monoklinen Tafeln (Hülsewig) mit vorwiegender Ausbildung der Basis OP mit Ortho- und Klinopinakoid. Sie sind farblos und wasserklar. Beim Entwässern schmelzen die Krystalle im Krystallwasser und erscheinen zuletzt als eine weisse undurchsichtige Masse.



Auslöschung gegen $\infty \bar{P} \infty = 48^0 36$! Neben $\infty P \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und OP treten noch folgende Formen an einigen Krystallen auf. Es sind:



Ausserdem wurden beim Strontium noch mehr verschiedene Versuche gemacht, um noch andere Typen zu erhalten. Diese Versuche hatten keinen Erfolg, da nach Abscheidung des überschüssigen

Bestandteils stets wieder das bereits analysierte Salz $SrCu_2(CN)_4.8H_2O$ zum Vorschein kam.

Die oben erwähnte merkwürdige Rotfärbung der Lösung wurde auch bei dem entsprechenden Bariumsalz beobachtet und beruht vielleicht auf eine Zersetzung der überschüssigen Blausäure.

3. Calcium.

Das Verhalten des Calciums weicht völlig von dem des Bariums und Strontiums ab. Behufs Darstellung des Doppelcyanids des Calciums wurden aequimolekulare Gewichtsmengen Calciumoxyd und Kupfercyanür unter stetem Kühlen mit Blausäure behandelt. Diese Lösung wurde nach dem Filtrieren etwas eingeengt und der freiwilligen Verdunstung an der Luft ausgesetzt. Schon am folgenden Tage schoss ein Salz in Form langer prachtvoller Nadeln an. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,5486 g Substanz	0,4308 g Substanz
0,1559 g Gew. Verl.	0,1219 g Gew. Verl.
28,42 % H_2O	28,31 % H_2O
0,2604 g Cn_2S	0,2014 g Cu_2S
37,91 % Cu	37,34 % Cu
0,0642 g CaO	0,0498 g CaO
8,36 % Ca	8,26 % Ca
25,31 „ CN	26,09 „ CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Ca : H_2O : CN = \frac{37,91}{63,6} : \frac{8,36}{40,13} : \frac{28,42}{18} : \frac{25,31}{26,04}$$

$$= 3 : 1 : 8 : 5$$

Es entspricht also folgender Zusammensetzung:

$CaCu_3(CN)_5 8H_2O$,

während Barium und Strontium die Formel:

$BaCu_2(CN)_4.4H_2O$ resp. $SrCu_2(CN)_4.8H_2O$

aufweisen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	37,77 %	37,91 %	37,34 %
Ca	7,94 „	8,36 „	8,26 „
H_3O	28,51 „	28,42 „	28,31 „
CN	25,78 „	25,31 „	26,09 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle bestehen aus langen, rhombischen, prismatischen Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben. Sie sind farblos und wasserklar. Beim Entwässern schmelzen dieselben im Krystallwasser. Durch Wasser werden sie ebenfalls gleich zersetzt.

Das auf dem Wasserbade etwas konzentrierte Filtrat zeitigte beim Erkalten ein Salz, welches nach der Analyse[1]) die Formel $Ca_3Cu_5(CN)_{11}.18H_2O$ haben

---

[1]) Analyse des Salzes war:

1,025 g Substanz
0,3214 g Gewichtsverlust
31,35 % H_2O
0,3914 g Cu_2S
30,49 % Cu
0,156 g CaO
10,88 % Ca

Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Ca : H_2O : CN = \frac{30,49}{63,6} : \frac{10,88}{40,13} : \frac{31,35}{18} : \frac{27,28}{26,04}$$
$$= 5 : 3 : 18 : 11$$

Also wäre die Formel:

$Ca_3Cu_5(CN)_{11}\,18H_2O$

würde. Jedoch konnte nicht festgestellt werden, ob dasselbe eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch zweier Salze darstellte. Es wurde trotz vieler Versuche nur einmal erhalten. Das Filtrat dieses Salzes wurde hierauf wiederum auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Nachdem nun diese Flüssigkeit längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure gestanden hatte, schieden sich schöne grosse Nadeln, welche bis zu 5 cm lang waren, aus. Diese Nadeln wurden durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit.

Analysen:

0,4164 g Substanz	0,6154 g Substanz
0,1196 % Gew. Verl.	0,1761 % Gew. Verl.
28,72 % H_2O	28,61 % H_2O
0,1322 g Cu_2S	0,1932 g Cu_2S
25,35 g Cu	25,07 g Cu
0,0898 g CaO	0,1065 g CaO
15,42 % Ca	15,58 % Ca
30,51 % CN	30,74 % CN

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	30,32 %	30,49 %
Ca	11,48 „	10,88 „
H_2O	30,90 „	31,35 „
CN	27,30 „	27,28 „
	100,00 %	100,00 %

Es sind farblose Krystalle in Form langer, rhombischer Tafeln mit Spaltungsrissen längs $\infty P \infty$, die also auf eine Spaltbarkeit in dieser Richtung deuten würde. Dieses Salz wurde, wie schon gesagt, nicht wieder erhalten.

Das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Ca : H_2O : CN = \frac{25{,}35}{63{,}6} : \frac{15{,}42}{40{,}13} : \frac{28{,}72}{18} : \frac{30{,}51}{26{,}04}$$
$$= 1 : 1 : 4 : 3$$

entspricht also der Zusammensetzung:

$CaCu(CN)_3 . 4H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	25,05 %	25,35 %	25,07 %
Ca	15,80 „	15,42 „	15,58 „
H_2O	28,36 „	28,72 „	28,61 „
CN	30,79 „	30,51 „	30,74 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle sind farblos, wasserklar und bestehen aus langen prismatischen Nadeln, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. An der Luft sind sie beständig. Beim Entwässern werden sie trübe. Andere Typen, als die beiden angegebenen, konnte beim Calcium nicht dargestellt werden. Die Krystalle der Verbindung $CaCu_3(CN)_5 . 8H_2O$ erhielten nach wochenlangem Stehen einen grünen Überzug.

In chemischer Beziehung gleichen sich die Doppelverbindungen der alkalischen Erden. Sie werden durch Wasser zersetzt, unter Abscheidung von Kupfercyanür. Sämtliche zur Darstellung der Salze hergestellten Lösungen konnten auf dem Wasserbade ohne Zersetzung konzentriert werden. Beim Barium und Strontium findet sich also der Typus $RCu_2(CN)_4$ und ferner beim Barium noch $RCu(CN)_3$; dagegen hat Calcium die Typen RCu_3 (CN_5) und $RCu(CN)_3$.

Magnesium.

Nach den vorhandenen Angaben in der Litteratur[1]) sind die Magnesiumdoppelcyanverbindungen mit Schwermetallen sehr unbeständig. Doch gelang es mir, eine solche mit Kupfercyanür zu erhalten. 6,3 g Magnesiumkarbonat und 15 g Kupfercyanür wurden mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und sodann unter Eiskühlung mit wässeriger Blausäure versetzt. Während in der Kälte sich nur wenig Magnesiumkarbonat löste, wurde die Reaktion, als die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte, lebhafter. Die Lösung färbte sich hierbei purpurrot. Sie wurde in einer evakuierten Glasglocke zur Krystallisation angesetzt. Nach ungefähr 48 Stunden waren schöne Nädelchen zu erkennen, welche sich bis zum nächsten Tage beträchtlich vermehrt hatten, Die Krystalle waren wohl durch anhängende Reste der tief rot gefärbten Mutterlauge schwach rosa gefärbt.

Analysen:

0,7192 g Subst.	0,6546 g Subst.	0,8254 g Subst.
0,3172 g Gew. Verl.	0,2883 g Gew. Verl.	—
44,11 % H_2O	44,04 % H_2O	—
0,4652 g Subst.	0,8564 g Subst.	0,8254 g Subst.
0,1656 g Cu_2S	0,3036 g Cu_2S	0,2878 g Cu_2S
28,43 % Cu	28,32 % Cu	27,84 % Cu
0,1194 g $Mg_2P_2O_7$	0,2186 g $Mg_2P_2O_7$	0,2252 g $Mg_2P_2O_7$
5,61 % Mg	5,58 % Mg	5,9 % Mg
21,85 % CN	22,06 % CN	—

---

[1]) Loebe. Dissertation Berlin 1902: Über Zink- und Cadmiumcyanide.

Das Verhältnis der Äquivalente:

$$Cu : Mg : H_2O : CN = \frac{28{,}82}{63{,}6} : \frac{5{,}58}{24{,}36} : \frac{44{,}04}{18} : \frac{22{,}06}{26{,}04}$$
$$= 2 : 1 : 11 : 4$$

ergibt also die Formel:

$$MgCu_2(CN)_4 . 11 H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	28,04 %	28,32 %	28,43 %
Mg	5,37 „	5,58 „	5,61 „
H_2O	43,64 „	44,04 „	44,11 „
CN	22,95 „	22,06 „	21,85 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die Krystalle bestehen aus kleinen monoklinen Nadeln mit der Auslöschung 25 %. Auslöschung wurde gemessen gegen das Klinopinakoid. Sie sind farblos und klar. Beim Entwässern schmelzen dieselben im Krystallwasser, wobei das Endprodukt bei der Gewichtskonstanz eine porzellanartige, spröde, meist rötlich gefärbte Masse darstellt. Beim Magnesium konnte nur dieser eine Typus $RCu_2(CN)_4$ erhalten werden. Gegen Wasser zeigt das Magnesiumsalz dieselbe Zersetzlichkeit, wie die Salze der alkalischen Erden. Überhaupt schliesst es sich in seinen Eigenschaften vollständig den alkalischen Erden an.

Die Doppelcyanide des einwertigen Kupfers mit den Alkalien und alkalischen Erden einschliesslich des Magnesiums weisen also folgende Typen auf:

$RCu(CN)_2$ resp. $''RCu_2(CN)_2$
$R_2Cu(CN)_3$ resp. $''RCu(CN)_3$

$R_3Cu(CN)_4$
$RCu_2(CN)_3$
$R_2Cu_3(CN)_5$ resp. $''RCu_3(CN)_5$
R = Atom eines Alkalimetalls
''R = Atom eines Metalls der alkalischen Erden oder Magnesiums.

II.

Doppelcyanide des zweiwertigen Quecksilbers.

a. Frühere Angaben.

Auch über die Quecksilberdoppelcyanide sind in der Litteratur nur einzelne Angaben zu finden. So beschreiben *Rammelsberg* und *Gmelin*[1]) ein Kaliumquecksilbercyanid von der Zusammensetzung $K_2Hg(CN)_4$; Dieses Salz habe ich zur Kontrolle nochmals dargestellt. Eine Natriumverbindung und und solche der alkalischen Erden und des Magnesiums sind von *Jackson*[2]) angegeben worden.

Die den Verbindungen beigelegte Formeln stehen jedoch mit den von *Jackson* selbt mitgeteilten Analysenresultaten vollkommen im Widerspruch. Dem Natriumsalz giebt *Jackson* die Formel $NaHg(CN)_3 . 8H_2O$, welches aus weissen, durchsichtigen Oktaedern bestehen soll. *Grossmann*,[3]) welcher vor einiger Zeit ebenfalls die Natriumverbindung untersuchte, gelangte dagegen zu der Formel: Na_2Hg_2

[1]) Pogg. Ann. 38, 374: 42, 131.
[2]) Jackson. Über Quecksilberverbindungen Pharm. Centralbl. 1836, 350.
[3]) Grossmann. Ber. d. d. Ch. Ges. Jahrg. XXXVI Heft 8.

$(CN)_6.3H_2O$. Ferner beschreibt *Jackson* ein Bariumsalz von der Formel $Ba_2Hg_3(CN)_{10}.23H_2O$, ein Strontiumsalz $SrHg(CN)_4$ und ein Calciumsalz $CaHg(CN)_6.3H_2O$. Das Strontiumquecksilbercyanid soll in farblosen 4seitigen Prismen krystallisieren, während die Formen der übrigen Doppelcyanide farblose Oktaeder sein sollen. Auch ein Magnesiumsalz $MgHg_2(CN)_4.H_2O$ hat *Jackson* beschrieben. Doppelverbindungen des Quecksilbercyanids mit Ammoniumcyanid sind nicht bekannt, dagegen drei verschiedene Additionsprodukte, welche *Varet*[1]) bei Anwendung von wässerigem Ammoniak auf Quecksilbercyanid erhalten hat.

Es sind die Verbindungen

$$2Hg(CN)_2 4NH_3 + H_2O$$
$$2Hg(CN)_2 2NH_3 + H_2O$$
$$Hg(CN)_2 2NH_3$$

b. Eigene Versuche.

I.

Doppelcyanide mit den Alkalien.

1. Kalium.

Das von *Gmelin* und *Rammelsberg* dargestellte Doppelsalz des Kaliums $K_2Hg(CN)_4$ habe ich zur Kontrolle durch Auflösen von 20 g Quecksilbercyanid in einer Lösung vor 10,3 g Kaliumcyanid ebenfalls dargestellt. Die aus dieser Lösung nach kurzer Zeit erhaltenen Krystalle wurden getrocknet und analysiert.

---

[1]) Varet. Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. 18, 230—231.

[1]) 1,045 g Substanz
0,4668 g K_2SO_4
20,06 % K
0,7422 g Substanz
0,4494 g HgS
52,19 % Hg

Verhältnis der Äquivalente:

$$Hg : K : CN = \frac{52,19}{200,3} : \frac{20,06}{39,15} : \frac{27,75}{26,04}$$
$$= 1 : 2 : 4$$

Es entspricht also der Formel:

$K_2Hg(CN)_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	52,33 %	52,19 %
K	20,46 „	20,06 „
CN	27,21 „	27,75 „
	100,00 %	100,00 %

Die Kristalle bestehen aus farblosen Oktaedern und lösen sich in 4 1/2 Teilen Wasser. Beim Erhitzen schmelzen dieselben und zerfallen schliesslich in Quecksilberdampf und Cyangas. Dieses Salz wird ausserdem auch durch Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Cyankalium erhalten.

Ein Salz von anderer Zusammensetzung als $K_2Hg(CN)_4$ wurde beim Kalium nicht gefunden. Die für verschiedene Typen angesetzten äquimole-

[1]) In der Analyse wurde das Quecksilber als Quecksilbersulfid mit Hilfe des Goochtiegels bestimmt, während die übrigen Metalle (und Bestandteile) in bekannter Weise bestimmt wurden.

kularen Gewichtsmengen ergaben stets nur die obige Verbindung, wobei sich teilweise das überschüssige Quecksilbercyanid, teilweise Zersetzungsprodukte vorher ausschieden. Somit fanden die von *Rammelsberg* und *Gmelin* gemachten Beobachtungen volle Bestätigung.

2. Natrium.

Desgleichen bestätigten sich die Angaben über Natriumquecksilbercyanid von *Grossmann*, welcher dasselbe gegenüber den Angaben von *Jackson*, der das Natriumsalz mit 4 Mol. Wassergehalt und in regulären Oktaedern angibt, in langen prismatischen Nadeln mit 3 Mol. Wasser erhalten hat. Zur Darstellung dieses Salzes wurden 20 g Quecksilbercyanid in einer Lösung von 7,78 g Natriumcyanid aufgelöst. Diese Lösung wurde in einer luftleeren Glasglocke über Schwefelsäure der Krystallisation anheimgegeben. Nach wochenlangem Stehen wuchsen in der syrupösen Flüssigkeit schöne grosse, prismatische Nadeln an, welche abgesaugt und mittelst Fliesspapier schnell getrocknet wurden. Wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wurden die Krystalle gleich nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier analysiert.

Analyse:

0,622 g	Substanz	
0,4368 g	HgS	
60,53 %	Hg	
0,1408 g	Na_2SO_4	
7,34 %	Na	
8,3 „	H_2O	aus der
23,83 „	CN	Differenz.

Das Verhältnis der Äquivalente:

$$Hg : Na : H_2O : CN = \frac{60,53}{200,3} : \frac{7,34}{23,05} : \frac{8,3}{18} : \frac{23,83}{26,04}$$
$$= 2 : 2 : 3 : 6$$

führt zu der Formel

$$Na_2Hg_2(CN)_6 . 3\,H_2O.$$

	Bererechnet:	Gefunden:
Hg	60,99 %	60,53 %
Na	7,01 „	7,34 „
H_2O	8,22 „	8,30 „
CN	23,78 „	23,83 „
	100,00 %	100,00 %

Das Salz ist in Wasser löslich; es wird ähnlich wie das Kaliumsalz, auch durch Kochen von Qnecksilberoxyd mit Cyannatrium erhalten Die gefundene Zusammensetzung stimmt genau mit der von *Grossmann* angegebenen überein.

Kalium und Natrium weisen also zwei verschiedene Typen auf. $R_2Hg(CN)_4$ und $R_2Hg_2(CN)_6$. Letztere Verschiedenheit der Typen des Kaliums und Natriums wurde auch von *Loebe* [1]) bei den Doppelcyaniden des Zinks und des Cadmiums beobachtet. Es wäre nun noch eine Frage, ob eine vergleichende Leitfähigkeitsbestimmung des Natriumsalzes mit dem Kaliumsalze, welche nach *Walden* auf zweibasische Säuren stimmende Zahlen ergaben, zu dem Salze der einbasischen Säure $NaHg(CN)_3$ führen würde. Dieses soll noch näher untersucht werden.

---

[1]) Loebe. Dissertation. Über Zink- und Cadmiumcyanide. Berlin 1902.

3. Ammonium.

Um eine dem Kalium- und Natriumdoppelsalze ähnliche Ammoniumverbindung zu gewinnen, wurden verschiedene Versuche gemacht, die aber sämtlich keine befriedigenden Resultate erzielten. Die angesetzten Lösungen verbreiteten einen starken Geruch nach Blausäure und Ammoniumcyanid und lieferten nur Zersetzungsprodukte, welche sich in festen weissen Krusten absetzten. Zwar wurde nach jedesmaligem Filtrieren eine klare Lösung erhalten, die sich aber schon bald wieder zersetzte. Es wurde keine Krystallisation der Ammoniumdoppelverbindungen gefunden, sondern nur die von *Varet* dargestellten Additionsprodukte des Ammoniaks mit Quecksilbercyanid.

$2\ Hg(CN)_2\ 4\ NH_3 + H_2O$; $2\ Hg(CN)_2\ 2\ NH_3 + H_2O$ und $Hg(CN)_2\ 2\ NH_3$.

I.

Doppelcyanide der alkalischen Erden.

1. Barium.

Da die von *Jackson* beschriebenen Doppelcyanide der alkalischen Erden mit Quecksilbercyanid in vielen Fällen durchaus nicht mit den Analysenresultaten übereinstimmen, so war es von Interesse, die Frage nach der Existenz dieser Verbindungen aufzuklären. Um das Bariumdoppelsalz darzustellen, wurden äquimolekulare Gewichtsmengen Quecksilbercyanid und Bariumhydroxyd mit wenig Wasser angerührt. Dieses Gemenge wurde sodann unter Eiskühlung mit Blausäure in der oben beschriebenen Weise behandelt. Aus dieser Lösung, welche in

einer evakuierten Glasglocke über Schwefelsäure stand, krystallisierten nach längerem Stehen prachtvolle Nadeln, welche mit Hülfe der Pincette aus der Lösung entfernt und gut abgepresst wurden.

Analysen:

0,972 g Subst.	0,6806 g Subst.	0,7068 g Subst.
0,460 g HgS	0,322 g HgS	0,333 g HgS
40,79 % Hg	40,77 % Hg	40,61 % Hg
0,4588 g $BaSO_4$	0,322 g $BaSO_4$	0,7278 g $BaSO_4$
27,78 % Ba	27,84 % Ba	27,3 % Ba
10,89 „ H_2O	10,7 „ H_2O	10,84 „ H_2O
20,54 „ CN	20,69 „ CN	21,25 „ CN

Betrachtet man das Verhältnis der Äquivalente:

$$Hg : Ba : H_2O : CN = \frac{40,79}{200,3} : \frac{27,78}{137,43} : \frac{10,89}{18} : \frac{20,54}{26,04}$$
$$= 1 : 1 : 3 : 4$$

so ist die Zusammensetzung:

$$BaHg(CN)_4 . 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
Hg	40,40 %	40,79 %	40,77 %	40,61 %
Ba	27,71 „	27,78 „	27,84 „	27,30 „
H_2O	10,89 „	10,89 „	10,70 „	10,84 „
CN	21,00 „	20,54 „	20,69 „	21,25 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die prismatischen Nadeln lösen sich leicht in Wasser auf. An der Luft ziehen dieselben Feuchtigkeit an. Schwefelwasserstoff fällt Quecksilbersulfid aus der wässerigen Lösung. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle und werden trübe. Die Zusammensetzung dieser

Verbindung weicht also vollständig von der von *Jackson* angegebenen ab. Alle angestellten Versuche zur Erlangung noch anderer Typen führten nur zu diesem Salze $BaHg(CN)_4 \cdot 3\ H_2O$ oder Ausscheidungsprodukten der Componenten.

2. Strontium.

In ganz analoger Weise, wie beim Barium, wurde auch eine Doppelverbindung des Strontiums dargestellt. Die Lösung, welche aus den entsprechenden Gewichtsmengen Strontiumhydroxyd, Quecksilbercyanid und wässeriger Blausäure zusammengesetzt war, wurde auf dem Wasserbade bei 50—60° etwas konzentriert und in einem mit Schwefelsäure gefüllten Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt. Schon bald hatten sich schöne wasserklare Krystalle abgeschieden, welche abfiltriert und rasch getrocknet wurden.

Analysen:

0,6978 g	Substanz	0,6534 g	Substanz
0,3386 g	HgS	0,3164 g	HgS
41,82 %	Hg	41,73 %	Hg
0,2168 g	$SrCO_3$	0,2026 g	$SrCO_3$
18,44 %	Sr	18,40 %	Sr
18,31 „	H_2O	18,52 „	H_2O
21,43 „	CN	21,35 „	CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Hg : Sr : H_2O : CN = \frac{41,82}{200,3} : \frac{18,44}{87,64} : \frac{18,31}{18} : \frac{21,43}{26,04}$$

$$= 1 : 1 : 5 : 4$$

entspricht der Zusammensetzung:

$$SrHg(CN)_4 \cdot 5\ H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	41,55 %	41,82 %	41,73 %
Sr	18.18 „	18,44 „	18,40 „
H_2O	18,67 „	18,31 „	18,52 „
CN	21,60 „	21,43 „	21,35 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Es sind sehr schöne, grosse, ausgebildete, prismatische Nadeln, welche farblos und wasserklar erscheinen. An der Luft sind sie ebenfalls nicht sehr beständig, da sie Feuchtigkeit anziehen. In Wasser sind dieselben löslich. Die wässerige Lösung ergibt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Quecksilbersulfid. Beim Erhitzen verlieren sie ihren Glanz und werden matt. Auch beim Strontium war die Darstellung eines zweiten Typus ohne Erfolg, so dass nur dieses eine Salz $SrHg(CN)_4 . 5\ H_2O$ erhalten wurde. Es steht ebenfalls im Widerspruch zu dem *Jackson*'schen Salze, der dasselbe ohne Wassergehalt angibt.

3. Calcium.

Die von *Jackson* angegebene Doppelcyanverbindung des Calciums hat die Formel $CaHg_2(CN)_6 . 3\ H_2O$. Um dieses Salz zu erhalten, wurden 8,3 g Calciumoxyd und 28,2 g Quecksilbercyanid mit der entsprechenden Menge Blausäure versetzt. Dieses Gemenge ergab unter Wärmeentwicklung eine ziemlich klare Lösung. Letztere wurde auf dem Wasserbade bei nicht zu hoher Temperatur etwas eingeengt und hierauf unter einer evakuierten Glasglocke sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit zeigten sich nadelförmige Krystalle, welche sich bis zum

nächsten Tage reichlich vermehrt hatten. Wegen der hygroskopischen Beschaffenheit wurden dieselben zwischen Fliesspapier gut abgetrocknet und sogleich analysiert.

Analyse:

0,494 g Substanz	0,5776 g Substanz
0,3108 g HgS	0,3626 g HgS
54,23 % Hg	54,1 % Hg
0,0402 g CaO	0,0468 g CaO
5,81 % Ca	5,79 % Ca
19,5 " H_2O	19,7 " H_2O
20,46 " CN	20,41 " CN

Die Äquivalente verhalten sich

$$Hg : Ca : CN : H_2O = \frac{54,23}{200,3} : \frac{5,81}{40,18} : \frac{20,46}{26,04} : \frac{19,5}{18}$$

wie $= 2 : 1 : 6 : 8$

Also ist die Zusammensetzung:

$$CaHg_2(CN)_6 . 8H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	54,04 %	54,23 %	54,10 %
Ca	5,42 "	5,81 "	5,79 "
CN	21,11 "	20,46 "	20,41 "
H_2O	19,43 "	19,50 "	19,70 "
	100,00	100,00	100,00

Die farblosen und wasserklaren Nadeln sind sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich schnell und es hinterbleibt eine zerfliessliche Masse. Aus der Mutterlauge wurde noch eine zweite Verbindung gewonnen. Nachdem sich aus der syrupartigen

Lösung zuerst ein Gemenge zweier verschiedener Salze abgeschieden hatte, krystallisierten nach mehrtägigem Stehen schöne, vierseitige Blättchen, welche bald zur Analyse gebracht wurden.

Analysen:

0,6396 g	Substanz	0,8078 g	Substanz
0,4224 g	HgS	0,5342 „	HgS
56,92 %	Hg	56,99 %	Hg
0,0718 g	CaO	0,0898 g	CaO
7,96 %	Ca	7,948 %	Ca
10,14 „	H_2O	10,06 „	H_2O
24,98 „	CN	25,00 „	CN

Verhältnis der Äquivalente:

$$Hg : Ca : H_2O : CN = \frac{56{,}92}{200{,}3} : \frac{7{,}96}{40{,}13} : \frac{10{,}14}{18} : \frac{24{,}98}{26{,}04}$$

$$= 3 : 2 : 6 : 10$$

Demnach wäre die Formel:

$$Ca_2Hg_3(CN)_{10} \cdot 6H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	57,25 %	56,92 %	56,99 %
Ca	7,65 „	7,96 „	7,95 „
H_2O	10,29 „	10,14 „	10,06 „
CN	24,81 „	24,98 „	25,00 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Die dünnen, vierseitigen Blättchen sind farblos und leicht in Wasser löslich. Dieselbe Verbindung wurde ausserdem beim Behandeln von überschüssigem Quecksilbercyanid mit Calciumoxyd und Blausäure erhalten. Hierbei scheidet sich zuerst etwas Quecksilbercyanid, sodann obiges Salz aus. Calcium hat

also abweichend vom Barium und Strontium zwei verschiedene Typen.

Im allgemeinen weisen die Quecksilberdoppelsalze der alkalischen Erden dieselben Eigenschaften auf.

Magnesium.

Ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und wässeriger Quecksilbercyanidlösung wurde bei ungefähr 0° mit wässeriger Blausäure behandelt. Diese Lösung zeitigte nach Abscheidung einiger Zersetzungsprodukte Krystalle, welche, wie folgt, zusammengesetzt waren.

Analyse:

0,7890 g Substanz	0,6872 g Substanz
0,552 g HgS	0,4822 g HgS
60,29 % Hg	60,47 % Hg
0,1814 g $Mg_2P_2O_7$	0,1626 g $Mg_2P_2O_7$
5,03 % Mg	5,17 % Mg
25,78 „ CN	25,52 „ CN
8,9 „ H_2O	8,84 „ H_2O

Verhältnis der Äquivalente

$$Hg : Mg : H_2O : CN = \frac{60,29}{200,3} : \frac{5,03}{24,36} : \frac{8,9}{18} : \frac{25,78}{26,04}$$
$$= 3 : 2 : 5 : 10 .$$

entspricht der Zusammensetzung:

$$Mg_2Hg_3(CN)_{10} . 5\ H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	60,09 %	60,29 %	60,47 %
Mg	4,87 „	5,03 „	5,17 „
CN	26,04 „	25,78 „	25,52 „
H_2O	9,00 „	8,90 „	8,84 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Dieses Salz besteht aus würfelförmigen derben Krystallen, welche sich in Wasser auflösen.

Sie sind beständiger, als die übrigen Doppelcyanverbindungen des Quecksilbers. Die von *Jakson* angegebenen Formel des Magnesiumsalzes stimmt also mit der Zusammensetzung der von mir dargestellten Verbindung $Mg_2Hg_3(CN)_{10}.5\,H_2O$ nicht überein.

Physikalisch chemische Untersuchungen der Kupfer- und Quecksilberdoppelcyanide.

Es war von grossem Interesse, über den Aufbau des Moleküls dieser Doppelcyanide einigen Aufschluss zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden mit denjenigen Salzen, welche sich ohne sichtbare Zersetzung in Wasser lösen, Leitfähigkeitsbestimmungen und kryoskopische Untersuchungen ausgeführt.

Bestimmung der Basizität der den Salzen $K_3Cu(CN)_4$ und $Na_3Cu(CN)_4.3\,H_2O$ zu Grunde liegenden Säure.

1. $K_3Cu(CN)_4$.

Die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes ergab folgende Werte:

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda =$	127,6	133,8	138,5	143,6	146,5	149	$\Delta = 21{,}4$

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode hatte folgendes Resultat:

Versuch 1.

Angewandt wurden 20ccm einer Lösung, welche im Liter 8,9128 gr $K_3Cu(CN)_4$ enthielt.

Die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}22^0$.

Gefrierpunktskonstante für Wasser = 18,5.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht m.

zu $m = 74{,}9$

das gefundene Molekulargewicht ($m = 74{,}9$) verhält sich also zum wirklichen Molekulargewicht ($M = 285{,}21$) wie 1 : 3,8. Es ist demnach die Hauptmenge des Salzes in die Jonen $[K]_3$ und $[Cu(CN)_4]$ gespalten.

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 4,4564 gr im Liter enthielt.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung:

$\Delta = 0{,}112^0$

$$m = 73{,}6$$

$$m : M = 73{,}6 : 285{,}21 = 1 : 3{,}87$$

Versuch 3.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 2,2282 gr im Liter enthielt.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung

$\Delta = 0{,}063^0$

$$m = 65{,}4$$

$$m : M = 65{,}4 : 285{,}21 = 1 : 4{,}3.$$

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass das Salz $K_3Cu(CN)_4$ nicht beständig ist, sondern in sehr verdünnter Lösung hydrolytisch zersetzt wird.

$$K_3Cu(CN)_4 \rightleftarrows K_2Cu(CN)_3 + KCN$$

$$K_2Cu(CN)_3 \rightleftarrows KCu(CN)_2 + KCN$$

$$KCu(CN)_2 \rightleftarrows CuCN + KCN$$

Treadwell, der kürzlich dasselbe Salz mit Hülfe der Molekulargewichtsbestimmung untersucht hat, gelangte zu demselben Resultat.

Hieraus erklärt sich auch die Tatsache, dass die Differenz der Äquivalentleitfähigkeiten $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ nicht den erwarteten Wert (von 30 bis 36) ergiebt. Es tritt infolge Abspaltung von KCN Dissociations-rückgang des Komplexes ein. Wie weit diese Zersetzung geht, ist aus den Werten nicht sicher zu erkennen.

Bei dem Natriumsalze $Na_3Cu(CN)_4 . 3\ H_2O$ habe ich dieselben Ergebnisse gehabt, wie folgenden Versuche zeigen:

2. $Na_3Cu(CN)_4, 3\ H_2O$

$\upsilon =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda =$	108,2	114,8	118,1	123,6	126,2	128,8	$\Delta =$ 20,6

Molekulargewichtsbestimmung.

Versuch 1.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 7,4034 gr im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}24^0$

$$m = 57{,}1$$

$$m : M = 57{,}1 : 236{,}91 = 1 : 4{,}13.$$

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 3,7017 gr im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}128^0$

$$m = 53{,}5$$

$$m : M = 53{,}5 : 236{,}91 = 1 : 4{,}43.$$

Versuch 3.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung von 1,8508 gr im Liter.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0{,}069^0$

$$m = 49{,}6$$

$$m : M = 49{,}6 : 236{,}91 = 1 : 4{,}77.$$

Bestimmung der Basizität der dem Salze $Na_2Cu(CN)_3$ $3\,H_2O$ zu Grunde liegenden Säure.

Leitfähigkeitsbestimmung:

$Na_2Cu(CN)_3 . 3\,H_2O$

$v=$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
$\Lambda=$	102,7	105,1	109,9	113,2	115,5	117,2	Δ = 14,5

Molekulargewichtsbestimmung.

Versuch 1.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche im Liter 5,8693 gr enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0,166^0$

$$m = 65,4$$

$m : M = 65,4 : 187,82 = 1 : 2,89.$

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche im Liter 2,9346 gr enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = 0,096^0$

$$m = 56,5$$

$$m : M = 56,5 = 187,82 = 1 : 3,32.$$

Das Salz wird also in verdünnter Lösung ebenso zersetzt wie $K_3Cu(CN)_4$ und $Na_3Cu(CN)_4 . 3\,H_2O$.

Bestimmung der Basizität der dem Salze $Na_2Hg_2(CN)_6$. $3\,H_2O$ zu Grunde liegenden Säure.

Die Untersuchung des Natriumquecksilbercyanids führte zu einem besseren Resultate, als die der Kupferverbindungen. Folgende Tabelle enthält die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmung

v =	32	64	128	256	518	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
Λ =	87,55	90,3	95,86	98,12	102,1	107,3	Δ = 19,75

Sie zeigt, dass die Differenz Δ = 19,75 beträgt, woraus man den Schluss ziehen kann, dass das Salz $Na_2Hg_2(CN)_6 . 3\ H_2O$ als das Natriumsalz der zweibasischen Quecksilbercyanwasserstoffsäure $H_2 Hg_2(CN)_6$ aufzufassen ist. Auch die kryoskopische Untersuchung weist diesem Salze die Formel $Na_2 Hg_2(CN)_6 . 3\ H_2O$ zu.

Die Resultate der kryoskopischen Untersuchung sind folgende:

Versuch 1.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 20,529 gr im Liter enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,243^0

m = 150,4

m : M = 156,3 : 602,94 = 1 : 3,8.

Versuch 2.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 10,264 gr im Liter enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,121^0

m = 156,9

m : M = 156,9 : 602,94 = 1 : 3,8.

Versuch 3.

Angewandt: 20 ccm einer Lösung, welche 5,132 gr im Liter enthielt.

Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,062

m = 153,2

m : M = 153,2 : 602,9 = 1 : 3,9.

Übersicht der Typen der Doppelcyanide des einwertigen Kupfers und zweiwertigen Quecksibers.

Typus	$RM(CN)_2$	$R_2M(CN)_3$	$R_3M(CN)_4$	$RM_2(CN)_3$	$R_2M_3(CN)_5$	$R_3M_5(CN)_8$	
Kalium	$KCu(CN)_2$ $K_2Hg(CN)_3$		$K_3Cu(CN))_4$	$KCu_2(CN)_3$ H_2O			Kalium
Natrium	$NaCu(CN)_2 . 2H_2O$	$Na_2Cu(CN)_3$ $3H_2O$	$Na_3Cu(CN)_4$ $3H_2O$	$NaCu_2(CN)_3 .$ $2H_2O$ Na_2Hg_2 $(CN)_6 . 3H_2O$			Natrium
Ammonium	$NH_4Cu(CN)_2$			$NH_4Cu(CN)_3$ H_2O			Ammonium
Rubidium	$RbCu(CN)_2$				$Rb_2Cu_3(CN)_5$		Rubidium
Caesium	$CsCu(CN)_2 . H_2O$	$Cs_2Cu(CN)_3 .$ H_2O			$Cs_2Cu_3(CN)_5$		Caesium
Lithium				$LiCu_2(CN)_3 .$ $3H_2O$			Lithium
Barium	$BaCu_2(CN)_4 . 4H_2O$ $BaHg(CN)_4 . 3H_2O$	$BaCu(CN)_3 .$ $3H_2O$					Barium
Strontium	$Sr(CN)_2 . Cu_2 8H_2O$ $SrHg(CN)_4 . 5H_2O$						Strontium
Calcium		$CaCu(CN)_3 .$ $4H_2O$		$CaHg_2(CN)_6$ $8H_2O$	$CaCu_3(CN)_5 .$ $8H_2O$ Ca_2Hg_3 $(CN)_{10} . 6H_2O$	$Ca_3Cu_5(CN)_{11}$ $+ 18H_2O$	Calcium
Magnesium	$MgCu_2(CN)_4 . 11H_2O$ $Mg_2Hg_5(CN_{10})5H_2O$						Magnesium